

Untersuchung der Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit in mikrokristallinen Siliziumlegierungen mit Hall-Effekt und Thermokraft

Christian Sellmer

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK)
Photovoltaik (IEK-5)

Untersuchung der Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit in mikrokristallinen Silizium- legierungen mit Hall-Effekt und Thermokraft

Christian Sellmer

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 135

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-778-8

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <<http://dnb.d-nb.de>> abrufbar.

Herausgeber und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
D-52425 Jülich
Telefon (02461) 61-5368 · Telefax (02461) 61-6103
E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2012

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 135

D 82 (Diss., RWTH Aachen, Univ., 2011)

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-778-8

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL)
unter <http://www.fz-juelich.de/zb/juwel>

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	1
Abstract	3
1 Einleitung	5
1.1 Motivation: Entwicklung der EE und die Folgen für das Stromnetz	5
1.2 Funktionsweise von Si-Dünnschichtsolarzellen und Gliederung der Arbeit	8
2 Grundlagen	11
2.1 Elektronische Eigenschaften kristalliner und nicht-kristalliner Halbleiter .	11
2.1.1 Effektive Masse	13
2.1.2 Zustandsdichte	14
2.1.3 Zustandsdichte in nicht-kristallinen Materialien	14
2.1.4 Effektive Zustandsdichte an den Bandkanten	19
2.1.5 Fermi-Dirac-Integrale	21
2.2 Ladungsträgertransport in Halbleitern	24
2.2.1 Drude-Modell	24
2.2.2 Transportgleichung	25
2.2.3 Leitfähigkeit	27
2.2.4 Hall-Effekt	28
2.2.5 Thermokraft	32
2.2.6 Q-Funktion	36
2.2.7 Barrierenlimitierter Transport	37
3 Experimentelle Methoden	41
3.1 Deposition	41
3.1.1 PECVD	41
3.1.2 HWCVD	42
3.2 Raman-Spektroskopie	44
3.3 Röntgenbeugung	45
3.4 Probenpräparation	45
3.4.1 Strukturierung	45
3.4.2 Schichtdickenbestimmung	46
3.5 Defektimplantation	47
3.6 Hall-Messungen	48
3.6.1 Aufbau	48
3.6.2 Ablauf der Messung	50

3.7	Thermokraftmessungen	51
3.7.1	Aufbau	51
3.7.2	Wärmeleitung	52
3.7.3	Bestimmung der Thermokraft	53
3.7.4	Bestimmung der Leitfähigkeit	54
4	Ergebnisse und Diskussion	57
4.1	Untersuchungen an n-dotiertem $\mu\text{c-Si}$	58
4.1.1	Einfluss von Silankonzentration und Dotierung	58
4.1.2	Untersuchung einer n-dotierten $\mu\text{c-Si}$ -Probenserie mit kleineren Silankonzentrationsschritten	73
4.1.3	$\mu\text{c-Si}$ -Proben mit variablem Fermi-Niveau	83
4.2	Untersuchungen an p-dotiertem $\mu\text{c-Si}$	104
4.2.1	Kristallinität von HWCVD-Proben als Funktion der Tiefe	105
4.2.2	Variation der Silankonzentration	107
4.2.3	Probenserie mit unterschiedlicher Dotierung	114
4.2.4	Effektive Zustandsdichte an der Valenzbandkante	116
4.2.5	Zusammenhang zwischen effektiver Masse und Gitterparameter	122
4.3	Undotierte und Aluminium-dotierte $\mu\text{c-SiC}$ -Proben	124
4.3.1	Hall-Messungen	125
4.3.2	Leitfähigkeits- und Thermokraftmessungen	128
4.3.3	Effektive Zustandsdichte	132
4.4	Ladungsträgertransport in $\mu\text{c-Si}$ und $\mu\text{c-SiC}$	136
4.4.1	Differentielle Beweglichkeit	136
4.4.2	Potentialfluktuationen	141
5	Zusammenfassung	143

Kurzfassung

Die elektronischen Eigenschaften amorpher und mikrokristalliner Siliziumschichten in Dünnschichtsolarzellen beeinflussen wesentlich die Effizienz dieser Solarzellen. Eine wichtige Eigenschaft der Einzelschicht ist der elektronische Transport, der durch die Größen Leitfähigkeit, Photoleitfähigkeit, Beweglichkeit und Ladungsträgerkonzentration beschrieben wird. Wurden in der Vergangenheit meist nur einzelne Charakterisierungsmethoden zur Bestimmung der elektronischen Eigenschaften getrennt verwendet, liefert die Kombination von Hall-Effekt-, Leitfähigkeits- und Thermokraftmessungen zusätzliche abgeleitete Größen, wie beispielsweise die effektive Zustandsdichte an Valenz- und Leitungsbandkante, die eine weitergehende Beschreibung der Materialien ermöglicht.

Zur systematischen Untersuchung der elektronischen Eigenschaften – insbesondere Beweglichkeit der Ladungsträger und Ladungsträgerkonzentration – stehen für diese Arbeit Proben unterschiedlicher Serien zur Verfügung: Mikrokristalline Siliziumschichten unterschiedlicher Dotierung und Kristallinität einerseits und andererseits Siliziumschichten deren Fermi-Niveau durch die Bestrahlung mit hochenergetischen Elektronen an ein und derselben Probe verschoben wird. Die Ergebnisse zeigen, dass der Übergang von amorphem zu mikrokristallinem Transport relativ abrupt erfolgt. Solange der Transport ausschließlich in amorphen Bereichen stattfindet, ist er durch die Vorzeichenanomalie des Hall-Effekts gekennzeichnet. Bei einem durchgehenden kristallinen Pfad werden die elektronischen Eigenschaften von dem kristallinen Volumenanteil dominiert. Die Ergebnisse der Messungen an Siliziumschichten werden mit denen der für die zukünftige Anwendung in Dünnschichtsolarzellen besonders interessanten mikrokristallinen Siliziumkarbidproben verglichen. Hierbei wird aufgezeigt, dass die effektive Zustandsdichte an Valenz- und Leitungsbandkante als Funktion der Temperatur bei p- und n-leitenden mikrokristallinen Silizium- und Siliziumkarbidproben weitgehend mit der von kristallinem Silizium bzw. Siliziumkarbid übereinstimmt. Von einem wurzelförmigen Verlauf der Zustandsdichte jenseits der Bandkanten ist auch bei mikrokristallinen Siliziumlegierungen auszugehen. Jedoch ist die Beweglichkeit der Ladungsträger der Siliziumkarbidproben im Mittel wesentlich kleiner als die der Siliziumproben.

Als Grund für die Variation der Beweglichkeit der Ladungsträger der mikrokristallinen Silizium- und Siliziumkarbidproben werden zwei unterschiedliche Modelle präsentiert: Mit dem Modell der differentiellen Beweglichkeit kann eine Abhängigkeit der Hall-Beweglichkeit von der Position des Fermi-Niveaus und ein Einfluss der Bandausläufer begründet werden. Im Potentialfluktuationsmodell ergibt sich die geringere Beweglichkeit der Ladungsträger der Siliziumkarbid- gegenüber der der Siliziumproben aus den größeren Potentialfluktuationen in mikrokristallinem Siliziumkarbid, die durch Thermokraft- und Leitfähigkeitsmessungen bestätigt werden.

Abstract

The electronic properties of amorphous and microcrystalline silicon layers in thin-film solar cells significantly affect the efficiency of solar cells. An important property of the individual layer is the electronic transport, which is described by the variables conductivity, photoconductivity, mobility, and carrier concentration. In the past, individual characterization methods were typically used to determine the electronic properties. Using the combination of Hall effect, conductivity, and thermoelectric power measurements additional variables can be derived, such as the effective density of states at the valence and conduction band edge, making a more detailed description of the material possible.

To systematically study the electronic properties – in particular carrier mobility and carrier concentration – various series of silicon films are prepared for this work including microcrystalline silicon layers of different doping and crystallinity and a series of silicon films where the Fermi level is moved by irradiation with high energy electrons on one and the same sample. The results show that the transition from amorphous to microcrystalline transport is relatively abrupt. If the electron transport takes place in only amorphous regions, it is marked by the sign anomaly of the Hall effect. If a continuous crystalline path exists, the electronic properties are dominated by the crystalline volume fraction. The results of the measurements of silicon layers are compared with those of microcrystalline silicon carbide samples. Silicon carbide is especially interesting for future applications in thin-film solar cells due to high transparency and high conductivity. It is shown that the effective density of states at the valence and conduction band edge as a function of temperature in p- and n-type microcrystalline silicon and silicon carbide samples largely coincide with those of crystalline silicon or silicon carbide. A square root shaped profile of the density of states beyond the band edges is also assumed for microcrystalline silicon alloys. However, the mobility of charge carriers in silicon carbide samples is on average much smaller than those of silicon samples.

To explain the variation of carrier mobility in microcrystalline silicon and silicon carbide samples two models were used: The model of differential mobility can justify the dependence of the Hall mobility on the position of the Fermi level and the influence of the band tail. The potential fluctuation model predicts a lower mobility of charge carriers in silicon carbide than in silicon samples due to the larger potential fluctuations in microcrystalline silicon carbide. This is confirmed by thermopower and conductivity measurements.

1 Einleitung

1.1 Motivation: Entwicklung der Erneuerbaren Energien und die Folgen für das Stromnetz

Seit der Einführung des Erneuerbare-Energien-Gesetzes (EEG) konnten die Prognosen des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) zum Wachstum der Erneuerbaren Energien (EE) und insbesondere der Photovoltaik jedes Jahr übertroffen werden. Selbst die kühnsten Optimisten konnten kaum mit einem solchen Erfolg des Einspeisetarifs innerhalb des letzten Jahrzehnts rechnen. Lag die installierte Leistung in Deutschland bei Einführung des EEGs im Jahr 2000 noch ungefähr bei 100 MW, so wird davon ausgegangen, dass Ende 2010 schon knapp 20 GW installiert sind und damit die Photovoltaik bereits über 2 % zur Stromerzeugung beiträgt [1]. Im Sommer kann die Photovoltaik über die Mittagszeit einen Großteil der sonst benötigten besonders teuren Spitzenlast ersetzen.

Mittlerweile wurde das EEG in ähnlicher Form von über 40 Ländern nicht nur europaweit, sondern weltweit kopiert [2]. Eine Entwicklung, vergleichbar mit der in Deutschland, ist auch in anderen Ländern, deren Potenzial teilweise noch erheblich größer ist, zu erwarten. Dabei zeichnet sich bei der Photovoltaik eine ähnliche Lernkurve bei den Produktionskosten, wie ein paar Jahre zuvor bei der Windenergie, ab. Parallel zur Degression der Einspeisetarife werden auch weiterhin die Kosten sinken. „Grid-Parity“ wird, aufgrund der enormen Kostensenkungen der letzten Jahre, in Deutschland wahrscheinlich schon im Jahr 2012 erreicht. Ab diesem Zeitpunkt ist der Strom aus Photovoltaikanlagen genauso günstig wie der Strom der Energieversorger für den Endkunden. Deutlich früher wird dieses Kriterium für Freiflächenanlagen erreicht werden, für die der garantierte Einspeisetarif jetzt bereits wesentlich geringer ist, als der für kleinere Aufdachanlagen.

Der Umstieg der Stromversorgung wird aber nicht reibungslos verlaufen. Immer deutlicher wird der Systemkonflikt zwischen dem vorhandenen Energienetz – ausgelegt auf zentrale fossile und nukleare Großkraftwerke – und dem Ausbau von Erneuerbaren Energien, die vielfach dezentral organisiert sind. Bei zu starken Abweichungen von Stromangebot und -nachfrage werden negative Strompreise [3, 4] wie beispielsweise im Jahr 2009 keine Ausnahme bleiben. Auch der hohe Stromexportüberschuss wird in Zukunft durch das Wachstum der Erneuerbaren Energien und deren Kraftwerkskapazitäten weiter zunehmen. Allerdings unterscheiden sich die Konsequenzen, die von Vertretern der Erneuerbaren Energien und von den Betreibern der fossilen Kraftwerke angemahnt werden: Während Großkraftwerksbetreiber ein langsames Wachstum der Erneuerbaren – allein schon aus der Verpflichtung gegenüber den Anteilseignern – fordern, kann die Konsequenz aus dem Blickwinkel der EE-Branche nur sein, die schlecht regelbaren, aber dafür

1 Einleitung

sehr lukrativen Großkraftwerke durch besser regelbare Erd- und Biogaskraftwerke zu ersetzen und den Ausbau von Speichermöglichkeiten zu forcieren. Ein Nebeneinander der beiden Strukturen – wie so oft von den Kernkraftwerksbetreibern propagiert – kann es in Zukunft nicht geben. Wir stehen also vor einem der „weitreichendsten wirtschaftlichen Strukturwandel seit Beginn der industriellen Revolution“ [5].

Konnten die Erneuerbaren Energien im Jahre 2000 noch ignoriert werden – ein Marktanteil über 4 % Erneuerbare Energien hinaus wurde von vielen „Experten“ ausgeschlossen –, wächst die Konkurrenz zwischen den vier Energieversorgern und den vielen dezentralen Stromlieferanten der Erneuerbaren Energien weiter. Mit jetzt bereits über 16 % Anteil an der Stromproduktion werden die Erneuerbaren Energien die Kernenergie innerhalb weniger Jahre überflügeln. Der abgeschriebene Kraftwerkspark der Netzbetreiber und die Anforderungen an das Energienetz der Zukunft passen immer weniger zusammen. Die Abschaltung von großen Windparks bei guten Wetterverhältnissen lässt sich aus der Sicht der Großkraftwerksbetreiber kaum vermeiden – trotz gesetzlich geregelten Vorrangs der Erneuerbaren Energien. Das Herunterfahren von Kohle- oder Kernkraftwerken wäre zu teuer oder ist innerhalb so kurzer Zeit technisch gar nicht möglich. Die nötige Flexibilität und ein Ausbau der Netze kann auch kaum im Sinne der Energieversorgungsunternehmen (EVUs) sein. Durch die Dezentralität sind die Erneuerbaren Energien, abgesehen von großen Offshore-Windparks, gänzlich unattraktiv für die EVUs.

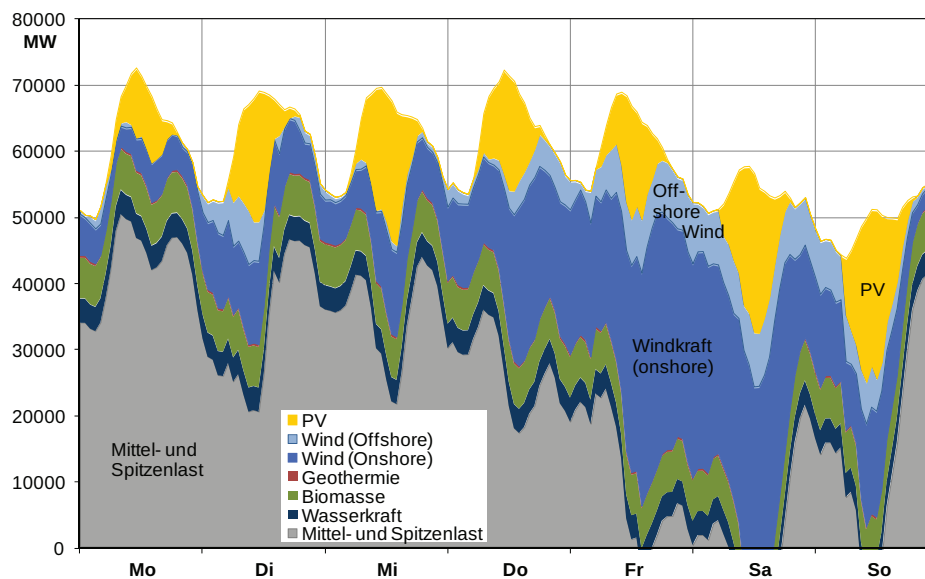


Abbildung 1.1: Strombedarf und prognostiziertes Stromangebot in Deutschland in einer Woche im Juli 2020 (aus [6]). Zugrunde gelegt wurde der Strombedarf einer Woche im Juli 2008.

Wenn der Systemwechsel von zentralen Großkraftwerken zu dezentralen Energien po-

1.1 Motivation: Entwicklung der EE und die Folgen für das Stromnetz

litisch gewollt ist, sollte sich die Frage des Neubaus von Kohlekraftwerken und der Verlängerung der Laufzeiten der Kernkraftwerke, unabhängig von den unbestritten vorhandenen Problemen bei den beiden Kraftwerkstypen [7], nicht mehr stellen, da zukünftig Probleme zwischen Stromangebot und -nachfrage durch Neubau von Großkraftwerken weiter verschärft werden: Der Strombedarfsverlauf in Abbildung 1.1 zeigt die Probleme der heutigen Strukturen und der „Grundlastkraftwerke“. Der Begriff „Grundlastfähigkeit“ – der in Diskussionen oft als Vorteil der Kernkraftwerke propagiert wird – ist in Wirklichkeit ein Nachteil für ein modernes Energieversorgungssystem. Die hier zugrunde gelegten Wetterdaten einer Juli Woche im Jahr 2008 wurden mit den Prognosen des Bundesverbandes der Erneuerbaren Energien e.V. (BEE) zur installierten Kapazität der Erneuerbaren Energien kombiniert [6]. Hierbei zeigt sich: Wenn die Prognosen zum Umstieg auf Erneuerbare Energien tatsächlich umgesetzt werden sollen, müssen sich die Betreiber der fossilen Kraftwerke nach der Einspeisung von Wind und Sonne richten. Dafür sind allenfalls flexible Gaskraftwerke geeignet. Träge Kohle- und Kernkraftwerke können nur sehr begrenzt im Lastfolgebetrieb verwendet werden. Verschleiß und Störanfälligkeit bei Kernkraftwerken nehmen im Lastfolgebetrieb zu. Unterhalb von 40 % der Maximalleistung sind Kernkraftwerke überhaupt nicht zu betreiben. Vollversorgung durch Erneuerbare Energien und sogar ein Stromüberschuss könnte tageweise bald eher zur Regel als zur Ausnahme werden. „Kernenergie als Brücke in das Zeitalter“ der Erneuerbaren Energien ist also nicht notwendig [8], sondern sogar kontraproduktiv.

Vollkommen unberücksichtigt in dieser Diskussion bleibt bei gleichzeitiger Nutzung von Kernenergie und Erneuerbaren Energien aber ein weiteres Problem: Nach einer Starkwindperiode wird bei noch höherem Anteil der Erneuerbaren Energien die Leistung von vielen Kernkraftwerken nicht zur Verfügung stehen, da die Anfahrtszeiten eines Kernkraftwerks bei ca. 50 Stunden liegen [9]. Selbst Braunkohlekraftwerke können innerhalb von 5 Stunden auf volle Leistung hochgefahren werden und sind damit zumindest flexibler als Kernkraftwerke. Da also ein Miteinander von EE und Kernkraft nicht funktionieren kann, besteht die erhebliche Gefahr, dass der Einspeisevorrang der Erneuerbaren Energien in Zukunft beschnitten wird. Nur durch eine weitere Senkung der Kosten beim Einsatz von Erneuerbaren Energien und insbesondere der Photovoltaik wird man den Wandel hin zu dezentralen Strukturen vermitteln können.

Der Photovoltaik fällt beim Strukturwandel hin zu Erneuerbaren Energien eine wichtige Bedeutung zu. Gerade dann, wenn über Mittag Lastspitzen auftreten, ist der Beitrag der Photovoltaik am größten. Außerdem entfallen, besonders in den Ländern, die noch nicht über ein gut ausgebautes Netz verfügen, durch die Dezentralität hohe Infrastrukturkosten. Im Verbund mit Windenergie und Speicherkraftwerken kann die Stromversorgung langfristig komplett auf Erneuerbare Energien umgestellt werden – Versorgungsunsicherheiten durch den Ausfall von Großkraftwerken wären nicht mehr zu befürchten.

Die Prognosen des BEE für die Entwicklung der Photovoltaik in Deutschland gehen noch über die erst kürzlich nach oben korrigierten Prognosen des BMUs hinaus. Der BEE sieht den Anteil der Erneuerbaren Energien im Jahr 2020 bei 47 %. Auch wenn diese Prognose durchaus optimistisch klingt, lehrt uns die bisherige Entwicklung der Photovoltaik, bei der nach dieser Prognose von einer installierten Leistung von „nur“ 40 GW ausgegangen wird, dass dieser Zuwachs bei weiter sinkenden Preisen realistisch

1 Einleitung

sein könnte. Bei einer ähnlichen Dynamik, wie der der letzten Jahre, sind 40 GW Photovoltaikleistung bereits 2015 erreicht. Allein dieses Jahr (2010) wird bei der Photovoltaik je nach Prognose von einem Zubau in Deutschland zwischen 6 und 10 GW ausgegangen. Aber auch in Entwicklungsländern werden schon heute viele fossile Energieträger, die zur Beleuchtung von Häusern in abgelegenen Dörfern verwendet werden, durch Photovoltaik Inselsysteme ersetzt [10]. Der Aufbau eines komplexen Netzes, wie es z. B. in Deutschland existiert, wäre in vielen Gegenden schlicht nicht finanzierbar. Höhere Rohölpreise führten in der Vergangenheit, beispielsweise auf Hawaii, aber auch schon zu geringeren Stromgestehungskosten für Photovoltaik als für Strom aus Dieselgeneratoren.

Weitere Kostensenkung in Produktion und Installation sind nötig um zukünftig weiterhin ein dynamisches Wachstum garantieren zu können. Aber auch das Einsatzspektrum der Photovoltaik muss erweitert werden. Über die geeigneten Dachflächen hinaus könnten insbesondere auch bis jetzt größtenteils ungenutzte Fassadenflächen zur Stromversorgung beitragen.

Die – mit einem Marktanteil von ungefähr 80 % – meistverbreitete, auf kristallinem Silizium aufbauende Photovoltaiktechnologie erreicht bei Schichtdicken von wenigen hundert Mikrometern Wirkungsgrade von bis zu 25 % [11, 12]. Obwohl die Produktion bereits stark optimiert werden konnte, ist der Material- und Energieverbrauch groß gegenüber den konkurrierenden Dünnschichttechnologien. Die Effizienzen der verschiedenen Dünnschichttechnologien (a-Si, CdTe, CIGS) reichen, bei um den Faktor 100 reduzierten Schichtdicken, von 6 bis 20 % (CIGS im Labormaßstab).

Durch den Einsatz von billigem, nicht-toxischem und vor allem unbegrenzt verfügbarem Rohmaterial verfügen besonders die Siliziumdünnschichtsolarzellen aus amorphem und mikrokristallinem Silizium (a-Si, μ c-Si) über ein großes Potenzial. Die Materialersparnis ist aufgrund der Schichtdicke der Solarzellen von nur einigen Mikrometern statt ca. 200 μ m enorm. Kommerziell werden beispielsweise schon auf Folien deponierte, flexible Siliziumsolarzellen hergestellt, die sich mit geringstem Installationsaufwand von einer Rolle abwickeln lassen. Auch die Installation auf unebenen Flächen und Dünnschichtmodule zur Gebäudeintegration eröffnen ganz neue Einsatzbereiche für die Photovoltaik.

1.2 Funktionsweise von Si-Dünnschichtsolarzellen und Gliederung der Arbeit

Um die Bedeutung der elektronischen Eigenschaften des Materials bei der Funktion einer μ c-Si-Solarzelle zu verdeutlichen, soll kurz das Prinzip einer Zelle anhand von Abbildung 1.2 erklärt werden. Das durch das Glassubstrat und die transparente leitfähige Schicht (TCO) transmittierte Licht trifft auf die p-i-n-Zelle, die aus unterschiedlich dotierten μ c-Si-Schichten besteht. Da die Diffusionslängen (im Vergleich zu kristallinem Silizium) in den n- und p-dotierten μ c-Si-Schichten kürzer sind, wird eine zusätzliche intrinsische (i-) Schicht benötigt, die die Absorption der Photonen erhöht. Das von den dotierten Schichten erzeugte interne Feld sorgt anschließend für die Trennung der Ladungsträger. Elektronen und Löcher fließen über den Frontkontakt (TCO) und den

1.2 Funktionsweise von Si-Dünnschichtsolarzellen und Gliederung der Arbeit

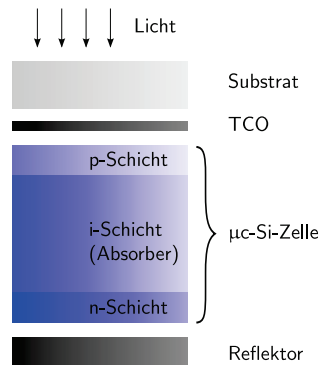


Abbildung 1.2: Schematische Skizze einer $\mu\text{c-Si}$ -Dünnschichtsolarzelle.

Rückreflektor ab. Hierbei spielen die elektronischen Eigenschaften des mikrokristallinen Siliziums eine besondere Rolle: Je geringer die Beweglichkeit der Ladungsträger umso größer ist die Rekombination in der Zelle. Weiterhin führen hohe Rekombinationsraten jedoch auch zu einem Absinken der Kurzschlussstromdichte und der Effizienz der Solarzelle.

Obwohl a-Si/ $\mu\text{c-Si}$ bereits seit einigen Jahren auch kommerziell in der Photovoltaik genutzt wird und die Forschung an amorphem Silizium bis in die 60er Jahre zurückreicht, sind noch einige Fragen zum elektronischen Transport offen. Bis heute nicht komplett verstanden, ist unter anderem die lichtinduzierte Degradation von amorphem Silizium, auch bekannt als Staebler-Wronski-Effekt [13]. Dieser reversible Effekt kann beim Einsatz von a-Si in Solarzellen zu einer Reduktion des anfänglichen Wirkungsgrades um bis zu 25 % führen. Das Gleiche gilt auch für den anomalen Hall-Effekt, der bei amorphen Materialien und mikrokristallinem Silizium mit einem geringen kristallinen Volumenanteil auftritt.

Zur genaueren Untersuchung der elektronischen Eigenschaften stehen unterschiedliche Charakterisierungsmethoden zur Verfügung: Insbesondere der Hall-Effekt, zusammen mit Leitfähigkeitsmessungen, eignet sich um die Beweglichkeit der Ladungsträger, die Ladungsträgerkonzentration und die Majoritätsladungsträger zu bestimmen. Die Interpretation der Ergebnisse des Hall-Effekts bei Untersuchung von a-Si bleibt aufgrund des anomalen Hall-Effekts jedoch schwierig. Hier können jedoch mit Hilfe von Thermokraft- und Leitfähigkeitsmessungen Abschätzungen über Ladungsträgerkonzentration und Ladungsträgerbeweglichkeit erfolgen. In Kombination mit der Messung des Hall-Effekts eignet sich die Thermokraftmessung außerdem um bei $\mu\text{c-Si}$ weitere Information zu abgeleiteten Größen wie Zustandsdichte bzw. effektive Zustandsdichte zu gewinnen.

Die vorliegende Arbeit ist in fünf Kapitel aufgeteilt. Nach der Einleitung werden die Grundlagen des Ladungstransports in kristallinen und nicht-kristallinen Halbleitern besprochen.

Im nächsten Kapitel werden die notwendigen Schritte zur Präparation der Proben

1 Einleitung

und die unterschiedlichen Charakterisierungsmethoden, insbesondere Hall- und Thermokraftapparatur, erklärt.

Im vierten Kapitel werden die Messergebnisse präsentiert und diskutiert. Dieses Kapitel teilt sich in mehrere Abschnitte auf, in denen unterschiedliche Probenserien besprochen werden:

- Untersuchung des Transports am Leitungsband:
 - Eine Matrix aus $\mu\text{c-Si}$ -Proben. Die n-dotierten Proben weisen unterschiedliche Dotierungen und Kristallinitäten auf. Hierbei soll der Einfluss unterschiedlicher Depositionsbedingungen auf den elektronischen Transport analysiert werden. Wie bereits erwähnt, ist die Effizienz der Zellen wesentlich von der Beweglichkeit der Ladungsträger abhängig.
 - Mehrere elektronenbestrahlte $\mu\text{c-Si}$ -Proben. Statt durch unterschiedliche Dotierung wird das Fermi-Level durch Einbringen zusätzlicher Defekte mit Hilfe der Elektronenbestrahlung verschoben. Diese Methode ermöglicht die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Lage des Fermi-Levels bei gleichen Depositionsparametern.
- Untersuchung des Transports am Valenzband: Hierfür stehen zwei sehr hoch Bor-dotierte $\mu\text{c-Si}$ -Proben-Serien zur Verfügung. Insbesondere der Einfluss der hohen Dotierung auf den Ladungsträgertransport wird hier diskutiert.
- Mikrokristalline Siliziumkarbidproben. Der Einsatz von p-dotiertem $\mu\text{c-SiC}$ in Dünnschichtsolarzellen verspricht höhere Effizienzen in der p-i-n-Konfiguration. Durch eine größere Bandlücke des mikrokristallinen Siliziumkarbids, im Vergleich zu mikrokristallinem Silizium, steigt die Transmission der p-Schicht. Hieraus folgt beim Einsatz in Solarzellen eine höhere Absorption von Photonen in der i-Schicht und eine Effizienzsteigerung. Undotiertes $\mu\text{c-SiC}$ enthält ungewollt bereits viele Akzeptorzustände. Über den Transport und insbesondere die Beweglichkeit der Ladungsträger in p-dotiertem $\mu\text{c-SiC}$ stehen bis heute nur wenige Informationen zur Verfügung [14,15]. Die Untersuchung der Transporteigenschaften von p- $\mu\text{c-SiC}$ soll weitere Hinweise zu Dotierung und Beweglichkeit der Ladungsträger liefern.

Die wichtigsten Ergebnisse werden im letzten Kapitel zusammengefasst.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden Modelle für den Transport in amorphen und kristallinen Festkörpern beschrieben. Kristalline Materialien weisen sowohl eine Nah- als auch eine Fernordnung auf. Dagegen existiert in amorphen Festkörpern lediglich eine Nahordnung. Bei Silizium mit ca. $5 \cdot 10^{22}$ Atomen/cm³ ist daher eine Beschreibung des kristallinen Materials durch die Annahme eines periodischen Gitters möglich. In amorphem Silizium ist dieser vereinfachte Ansatz nicht möglich, da sich sowohl die Bindungslängen als auch die Bindungswinkel zwischen den einzelnen Atomen unterscheiden. Die Abweichung von der periodischen Struktur führt zu vielen ungesättigten Bindungen („Dangling Bonds“).

Nach der Darstellung der Eigenschaften unterschiedlicher Materialien im thermodynamischen Gleichgewicht, folgt anschließend eine Beschreibung des Festkörpers unter Wirkung von externen Kräften und die Berechnung von Leitfähigkeit, Hall-Effekt und Thermokraft. Hierbei wird der Ladungsträgertransport sowohl für den Fall des kristallinen Siliziums als auch für Materialien, die vom idealen Kristall abweichen, erläutert.

2.1 Elektronische Eigenschaften kristalliner und nicht-kristalliner Halbleiter

Ein Kristall besteht aus einer sehr hohen Anzahl von Elektronen und Atomrümpfen. Die exakten Lösungen der Schrödingergleichung für ein solches System, das die kinetischen Energien der Elektronen, Atomrümpfe und ihre potentiellen Energien berücksichtigt, kann im Allgemeinen nicht ermittelt werden.

Zur Vereinfachung werden zwei Annahmen getroffen:

1. Aufgrund der viel höheren Masse der Atomrümpfe gegenüber den Elektronen werden die Atomrümpfe als unbeweglich angenommen (Born-Oppenheimer-Näherung [16]).
2. Bis auf ein Elektron werden die restlichen Elektronen durch ein effektives Potential ersetzt (Ein-Elektron-Näherung [17, 18]).

Die vereinfachte zeitunabhängige Schrödingergleichung nimmt dann folgende Form an:

$$\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2 \Phi(\mathbf{r})}{d\mathbf{r}^2} + V(\mathbf{r}) = E \Phi(\mathbf{r}), \quad (2.1)$$

wobei \hbar dem Planckschen Wirkungsquantum und m der Masse der jeweiligen Elektronen entspricht.

2 Grundlagen

Der Abstand zwischen den Atomen, die Gitterkonstante bzw. Gitterparameter a , ist Bestandteil eines periodischen Potentials

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{a}).$$

$V(\mathbf{r})$ ist also invariant gegenüber Translationen um den Vektor \mathbf{a} .

Die Lösung der Schrödingergleichung, die sogenannte Bloch-Funktion [19], lautet in diesem Fall:

$$\Phi(\mathbf{r}) = U_k(\mathbf{r})e^{\pm i\mathbf{k}\mathbf{r}}. \quad (2.2)$$

Die Funktion $\Phi(\mathbf{r})$ ist eine ebene Welle moduliert mit einer periodischen Funktion $U_k(\mathbf{r})$. Die Periodizität ist, analog zum angenommenen Potential, durch den Gitterparameter \mathbf{a} gegeben:

$$U_k(\mathbf{r}) = U_k(\mathbf{r} + \mathbf{a}).$$

Wenn nun als weitere Einschränkung angenommen wird, dass die periodischen Potentiale eine rechteckige Form haben, ist es analytisch sehr einfach möglich, die Bandstruktur zu bestimmen. Das „Kronig-Penney-Modell“ [20–22] kann die Zustände in Bändern, die durch verbotene Zonen getrennt werden, erklären. Oberflächeneffekte werden nicht berücksichtigt.

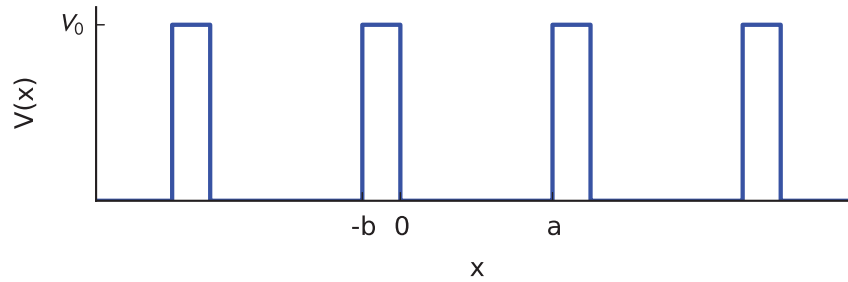


Abbildung 2.1: Vereinfachter Potentialverlauf im Kronig-Penney-Modell.

Abbildung 2.1 zeigt das Potential in einer Dimension. Die Potentiale, mit der Potentialhöhe V_0 , sind b breit. Der Abstand zwischen den rechteckigen Potentialen beträgt a . Die Schrödingergleichung kann unter Verwendung der Randbedingungen gelöst werden (siehe auch [23]).

Die Lösungen der charakteristischen Gleichung sind in Abbildung 2.2 zu erkennen. In den schraffierten Bereichen, den Bandlücken E_{g1} und E_{g2} , existieren keine Lösungen. Diesen Bereich nennt man Bandlücke oder auch „verbotene Zone“.

Die realen Bandstrukturen unterscheiden sich jedoch teilweise erheblich von den Berechnungen, die mit Hilfe des Kronig-Penney-Modells durchgeführt werden. Aufgrund der Komplexität ist die Lösung der Schrödingergleichung für ein Vielelektronensystem mit vertretbarem Rechenaufwand nicht möglich. Die auf dem Hohenberg-Kohn-Theorem [24] aufbauende Dichtefunktionaltheorie (DFT) [25, 26] berücksichtigt in der „Lokalen-Dichte-Näherung“ (LDA) die Wechselwirkung zwischen Elektronen durch ein

2.1 Elektronische Eigenschaften kristalliner und nicht-kristalliner Halbleiter

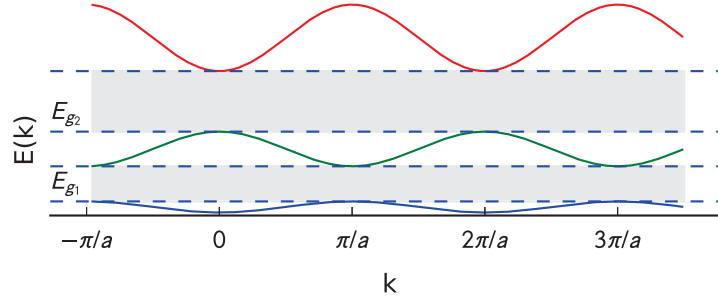


Abbildung 2.2: Dispersionsrelation $E(k)$ im Kronig-Penney-Modell. In den grau schattierten Bereichen E_{g1} und E_{g2} existieren keine Lösungen (Bandlücke).

effektives Potential, als Funktion der Elektronendichte [27]. Die Berechnungen der Bandstruktur mittels der LDA stimmen im Allgemeinen gut mit den Experimenten überein.

2.1.1 Effektive Masse

Die Bewegung von Ladungsträgern innerhalb von Halbleitern kann im Bild der klassischen Newtonschen Bewegungsgleichung beschrieben werden. Statt der Masse des Elektrons muss in diesem Fall jedoch mit einer effektiven Masse m^* der Ladungsträger, die durch die Bandstruktur beeinflusst wird, gerechnet werden.

Bei der Betrachtung von Elektronen in Festkörpern ist der Wellencharakter zu berücksichtigen. Ort und Impuls von Teilchen können aufgrund der Heisenbergschen Unschärferelation [28] nicht beliebig genau bestimmt werden.

Für die Gruppengeschwindigkeit der Ladungsträger gilt [29]:

$$\mathbf{v}_g = \frac{d\omega}{d\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{d\mathbf{k}}. \quad (2.3)$$

Für die zeitliche Ableitung der Geschwindigkeit, also die Beschleunigung der Elektronen folgt:

$$\dot{\mathbf{v}}_g = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{d\mathbf{k} dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{d\mathbf{k}^2} \frac{d\mathbf{k}}{dt}. \quad (2.4)$$

Bei Berücksichtigung der Bewegungsgleichung

$$\mathbf{F} = \dot{\mathbf{p}} = \hbar \dot{\mathbf{k}} \quad (2.5)$$

und

$$\mathbf{F} = m^* \dot{\mathbf{v}}_g \quad (2.6)$$

muss für die effektive Masse m^* gelten:

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{d^2 E}{d\mathbf{k}^2} \right)^{-1}. \quad (2.7)$$

2 Grundlagen

Die effektive Masse ist im Allgemeinen eine tensorielle Größe mit neun Komponenten und beschreibt die inverse Krümmung von $E(k)$ (Dispersionsrelation). Bei Betrachtung von Abbildung 2.2 fällt außerdem auf, dass in der Nähe der Maxima der Kosinusfunktionen die Krümmung und damit auch die effektive Masse negativ ist. Im Valenzband werden den Löchern daher negative effektive Massen zugeordnet.

2.1.2 Zustandsdichte

Im kristallinen Halbleiter ist die Zustandsdichte eine elementare Größe, die den Zusammenhang zwischen Ladungsträgerkonzentration und Fermi-Niveau beschreibt.

Aus den Lösungen der Schrödingergleichung für ein Elektron im periodischen Potential folgt für die Zustandsdichte im Valenz- und Leitungsband

$$D_V(E) = 4\pi \left(\frac{2m_p^*}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{E_V - E} \quad (2.8)$$

und

$$D_C(E) = 4\pi \left(\frac{2m_n^*}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{E - E_C}, \quad (2.9)$$

mit den effektiven Massen m_p^* und m_n^* für Löcher und Elektronen (vgl. auch [29]). Hierbei ist bereits berücksichtigt, dass jeder Zustand nach dem Pauli-Prinzip mit zwei Elektronen unterschiedlichen Spins besetzt werden kann.

2.1.3 Zustandsdichte in nicht-kristallinen Materialien

Die Dispersionsrelation verliert in nicht-kristallinen Materialien ihre Gültigkeit, da sie im Kristallinen eine direkte Folge aus dem angenommenen periodischen Potential und des Blochschen Theorems ist. Davon unabhängig ist jedoch eine Beschreibung nicht-kristalliner Materialien durch die Zustandsdichte $D(E)$ möglich. Auch hier kann durch Untersuchung der elektronischen und optischen Eigenschaften von a-/µc-Si(C) die Anzahl der Zustände pro Energieintervall und Volumen ermittelt werden, solange das Material ausreichend homogen ist.

In nicht-kristallinem Silizium existiert, aufgrund der sp^3 -Hybridbindung zu den nächsten Siliziumatomen, eine Nahordnung. Eine Fernordnung wie in kristallinen Materialien ist jedoch nicht vorhanden. Diese fehlende Fernordnung – verursacht durch eine gaußverteilte Abweichung von Bindungslängen und Bindungswinkeln – führt zu einer „unscharfen“ Bandlücke mit exponentiellen Bandausläufern: Je größer die Abweichung von Bindungslänge und Bindungswinkel von der Länge und dem Winkel der Bindung in kristallinem Silizium ist, umso weniger Zustände mit der gleichen Energie existieren in dem Material. Elektronen in diesen lokalisierten Zuständen können lediglich durch Tunneln („Hopping“) zum elektronischen Transport beitragen. Statt von einer Bandlücke spricht man daher bei amorphen Materialien von einer Beweglichkeitslücke, die die lokalisierten von den delokalisierten Zuständen trennt.

2.1 Elektronische Eigenschaften kristalliner und nicht-kristalliner Halbleiter

Für die hier untersuchten Temperaturbereiche können also sowohl Elektronen in den sogenannten „extended states“ über der Beweglichkeitskante als auch Elektronen in den lokalisierten Zuständen zum Transport beitragen. Ein weiterer Transportmechanismus ist das sogenannte „Variable Range Hopping“ bei dem bei sehr kleinen Temperaturen Elektronen zwischen Zuständen in der Nähe des Fermi-Niveaus tunneln.

In den folgenden zwei Abschnitten werden sowohl die Zustandsdichte von a-Si als auch μ c-Si skizziert. Es muss jedoch beachtet werden, dass sich die tatsächlichen Zustandsdichten im Einzelfall sehr stark von den hier beschriebenen unterscheiden können.

Amorphes Silizium

Die Zustandsdichte in amorphem Silizium ist stark von den Depositionsbedingungen abhängig. Ohne die Beimischung von Wasserstoff enthält das Material viele ungesättigte Bindungen („Dangling Bonds“). Erst durch das Absättigen der Dangling Bonds und der daraus folgenden Reduktion der Zustände in der Bandlücke, wird a-Si:H für viele Anwendungen, wie beispielsweise auch Solarzellen und Transistoren, interessant.

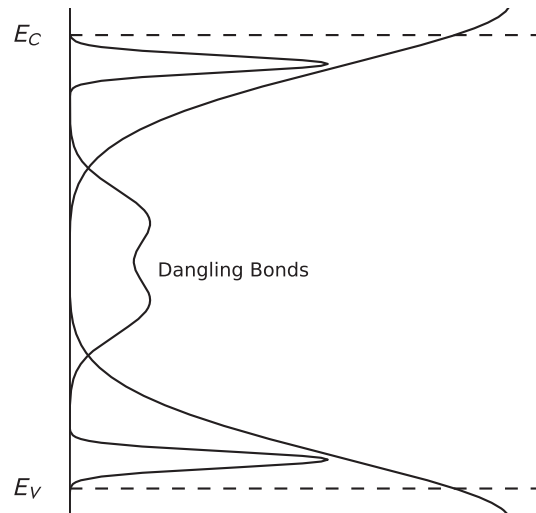


Abbildung 2.3: Skizze der Zustandsdichte von a-Si:H (aus [30]).

Aus den von Zachariasen [31], Anderson [32], Mott und Davis [33] entwickelten Modellen folgen für Festkörper mit einer lediglich kurzreichweitigen Ordnung zusätzliche Zustände an den Bandkanten und der Bandmitte, die in Abbildung 2.3 angedeutet sind. Die Donator- und Akzeptorzustände sind jeweils unterhalb der Leitungsbandkante E_C bzw. oberhalb der Valenzbandkante E_V eingezeichnet. Unterhalb der Leitungsbandkante und oberhalb der Valenzbandkante nimmt die Beweglichkeit stark ab (Beweglichkeitslücke). Im Fall von a-Si ist die Beweglichkeitslücke mit 1,8 eV wesentlich größer als die Bandlücke bei c-Si. Auch die exponentiellen Bandausläufer („Urbach tails“ [34,35]) sind

2 Grundlagen

eine Folge der fehlenden langreichweitigen Ordnung. Bei a-Si:H werden die Dangling Bond Defekte in der Mitte der Bandlücke, zumindest teilweise, durch die zusätzlichen Wasserstoffatome abgesättigt. Erst die Reduzierung der Defektdichte ermöglicht eine für Anwendungen relevante Verschiebung des Fermi-Niveaus durch n- oder p-Dotierung.

Mikrokristallines Silizium

Da $\mu\text{-Si}$ sowohl Siliziumkristallite als auch amorphes Silizium enthält, existieren Übereinstimmungen mit den elektronischen Eigenschaften von amorphem und kristallinem Silizium. Der Wert der Beweglichkeitslücke entspricht mit 1,1 eV der Bandlücke von kristallinem Silizium. Analog zu a-Si weist aber auch $\mu\text{-Si}$ Bandausläufer auf.

Der Begriff mikrokristallines hydrogenisiertes Silizium ($\mu\text{-Si:H}$) beschreibt dabei eine Klasse von zum Teil strukturell sehr unterschiedlichen Materialien. Mikrokristallines bzw. nanokristallines Silizium besteht aus vielen Kristalliten deren Hohlräume zwischen den Kristalliten mit amorphem Silizium aufgefüllt sein können. Die Größe der Kristallite und der Anteil des kristallinen Materials am Gesamtvolumen ist dabei von den Depositionsbedingungen abhängig. Das Spektrum der Korngröße reicht von einigen Nanometern (nanokristallines Silizium) bis in den Bereich Mikrometer. Bei sehr großen Kristalliten spricht man auch von polykristallinem Silizium. Kristallines Wachstum kann dabei durch die Depositionsbedingungen begünstigt werden (siehe auch Kapitel 3.1). Auch das verwendete Substrat kann einen Einfluss auf die Kristallinität des Materials haben [36] und muss bei Untersuchungen auf kodeponierten Proben auf unterschiedlichen Substraten berücksichtigt werden.

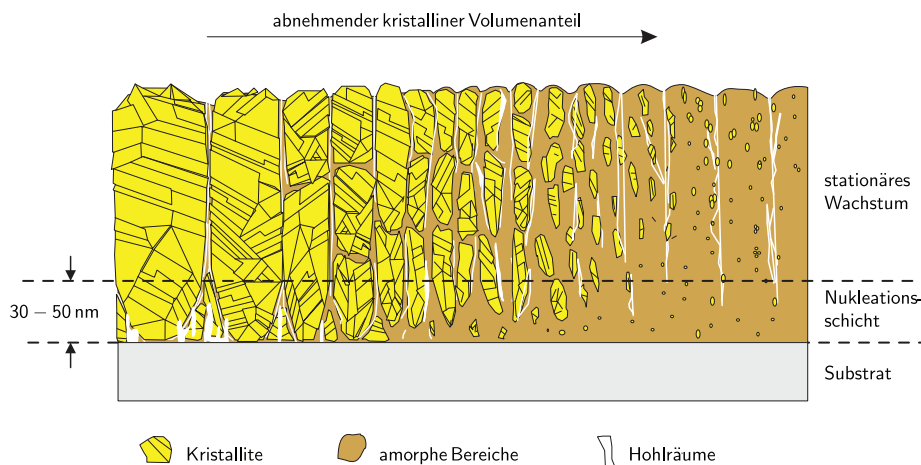


Abbildung 2.4: Mikrokristallines Silizium mit abnehmendem kristallinem Anteil von links nach rechts (aus [37]).

Abbildung 2.4 zeigt mikrokristallines Silizium mit von links nach rechts abnehmender Kristallinität. Innerhalb der Nukleationsschicht, oberhalb des Substrats, wachsen

2.1 Elektronische Eigenschaften kristalliner und nicht-kristalliner Halbleiter

die kristallinen Keime zu 100–200 nm breiten Säulen, die sich teilweise durch die komplette Schichtdicke ziehen [38]. Innerhalb des kristallinen Materials in den Säulen sind Stapelfehler vorhanden.

Wie auch in Abbildung 2.4 zu sehen, verringert sich bei abnehmendem kristallinen Volumenanteil auch die Breite der Säulen. Sind bei Material mit sehr hoher Kristallinität noch Hohlräume zwischen den Säulen zu finden, so sind diese Hohlräume bei niedrigerem kristallinem Volumen vor allem mit amorphem Material aufgefüllt. Die Höhe der Säulen nimmt ebenfalls ab. Je größer der amorphe Anteil ist, desto häufiger werden die kristallinen Säulen durch amorphes Material unterbrochen. Im Übergang zu amorphem Silizium wird Material ohne Kristallite als „protokristallin“ bezeichnet [39, 40].

In der Skizze der Zustandsdichte von $\mu\text{c-Si}$ in Abbildung 2.5 (hier dargestellt für n-dotiertes $\mu\text{c-Si}$) sind ebenfalls die Bandausläufer zu erkennen [41–43]. Wie schon angesprochen, unterscheidet sich die Zustandsdichte von der von a-Si vor allem durch die auch in der Skizze angedeutete kleinere Bandlücke.

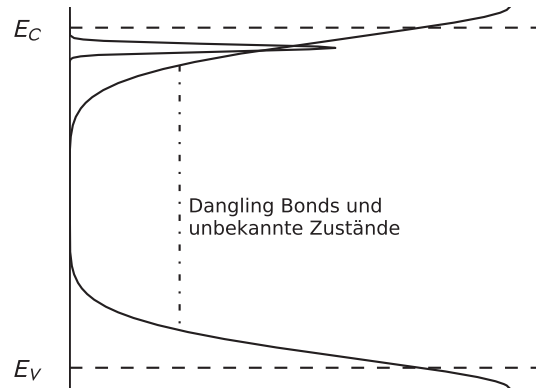


Abbildung 2.5: Skizze der Zustandsdichte von n-dotiertem $\mu\text{c-Si:H}$ (aus [41]).

Allerdings ist auch die Zustandsdichte bei $\mu\text{c-Si}$ stark von den Depositionsbedingungen abhängig. Da mit dem Begriff $\mu\text{c-Si}$ eine Klasse von Materialien beschrieben wird, können sich auch die Zustandsdichten der abgeschiedenen Schichten stark voneinander unterscheiden. Der Übergang zwischen amorphem und mikrokristallinem Silizium ist, wie in Abbildung 2.4 bereits angedeutet, fließend.

$\mu\text{c-SiC}$

Siliziumkarbid (SiC) wurde früher vor allem aufgrund der Oxidations- und Hitzebeständigkeit und der Härte als Schleif- und Poliermittel eingesetzt [44]. Heutzutage machen darüber hinaus die optischen und elektronischen Eigenschaften von SiC – insbesondere die größere Bandlücke gegenüber der von Silizium – den Einsatz in der Halbleitertechnik interessant.

2 Grundlagen

Kristallines SiC tritt in vielen verschiedenen Strukturen auf. Die häufigsten Polytypen sind die kubische 3C und die hexagonalen Phasen 4H und 6H. Je nach Struktur unterscheidet sich auch die Bandlücke des Materials, die zwischen 2 und 3 eV liegt. Die Transmission von SiC für sichtbares Licht ist daher sehr hoch. Aber auch die elektronischen Eigenschaften, beispielsweise die hohe Beweglichkeit der Ladungsträger [45] in der kubischen SiC-Phase, ermöglichen den Einsatz in optoelektronischen Anwendungen.

1977 gelang Anderson und Spear erstmals die plasmaunterstützte Deposition von amorphem SiC (a-SiC) [46]. Vier Jahre später konnte durch den Einsatz dünner SiC-Schichten in a-Si-Solarzellen durch Tawada et al. der Wirkungsgrad gegenüber herkömmlichen a-Si-Solarzellen verbessert werden [47]. Die Deposition von amorphem als auch mikrokristallinem SiC ($\mu\text{c-SiC}$) kann dabei auch bei wesentlich geringeren Temperaturen erfolgen, als bei der herkömmlichen Herstellung von kristallinen SiC-Schichten (300 °C im Vergleich zu 900 °C) [48–50].

Die Hauptaufgabe des SiCs in a-Si- oder $\mu\text{c-Si}$ -Solarzellen besteht darin, zusammen mit der n-Schicht (in der p-i-n-Konfiguration), das elektrische Feld aufzubauen [51] (vgl. auch Abbildung 1.2). Die Größe der Bandlücke des amorphem SiCs ($\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$) nimmt dabei mit dem Anteil des Kohlenstoffs zu, während die Leitfähigkeit der Schicht abnimmt. Wesentliche höhere Dotierungen und Ladungsträgerbeweglichkeiten werden aber bei der Verwendung von $\mu\text{c-SiC}$ s statt a-SiC – bei gleichzeitig hoher Transparenz – erreicht. Zukünftig könnte daher möglicherweise auf die transparente leitfähige Schicht (TCO) in Dünnschichtsolarzellen verzichtet werden [52].

Optische Untersuchungen sprechen dafür, dass sich in den durch das HWCVD-Verfahren (siehe Abschnitt 3.1.2) hergestellten Proben, kubische SiC-Kristalle befinden [48, 53]. Abbildung 2.6 zeigt eine Transmissionselektronenmikroskopieaufnahme einer in diesem Institut hergestellten $\mu\text{c-SiC}$ -Schicht. Ähnlich wie bei $\mu\text{c-Si}$ -Schichten sind oberhalb des Substrats Säulen aus kristallinem Material zu erkennen. Zwischen diesen kann sich a-Si $_x\text{C}_{1-x}$ befinden.

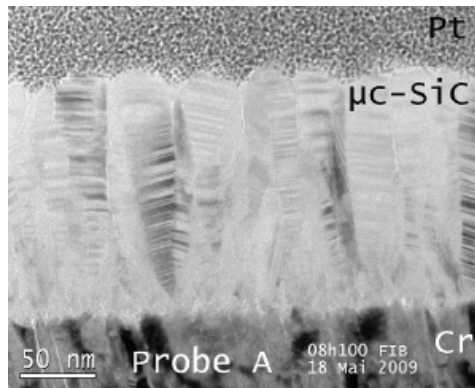


Abbildung 2.6: TEM-Bild einer mikrokristallinen SiC-Probe [54].

Bei der Deposition von $\mu\text{c-SiC}$ kommt es zu Verunreinigungen durch Sauerstoff und

2.1 Elektronische Eigenschaften kristalliner und nicht-kristalliner Halbleiter

Stickstoff [52, 55], die mit Hilfe von Sekundärionen-Massenspektroskopie-Messungen (SIMS) nachgewiesen wurden. Es wird vermutet, dass dies der Grund für das n-Typ Verhalten der $\mu\text{-SiC}$ -Schichten ist.

Über die Zustandsdichte von $\mu\text{-SiC}$ ist bis heute wenig bekannt. Die Bandlücke ist im Fall von SiC wesentlich größer, aber durch die nicht perfekt-kristalline Struktur ist auch von den von a-/ $\mu\text{-Si}$ bekannten Bandausläufern in $\mu\text{-SiC}$ auszugehen. Die Lage der Donatorzustände relativ zum Leitungsband unterscheidet sich ebenfalls von der bei $\mu\text{-Si}$.

Die Herstellung von p-dotiertem $\mu\text{-SiC}$ gelingt durch die Verwendung von Aluminium als Akzeptor [14]. Meist wird bei der Deposition von $\mu\text{-SiC}$ hierfür zusätzlich Trimethylaluminium (TMAI) beigemischt. Aufgrund der hohen n-Dotierung ist jedoch erst die Kompensation der Donatoren notwendig.

2.1.4 Effektive Zustandsdichte an den Bandkanten

Die effektive Zustandsdichte am Valenz- bzw. Leitungsband im Modell des kristallinen Halbleiters folgt aus der partiellen Integration der Ladungsträgerkonzentration und kann die Berechnung der Ladungsträgerkonzentration erleichtern und spielt insbesondere bei nicht-entarteten Halbleitern eine wichtige Rolle.

Die Ladungsträgerkonzentration im Leitungsband berechnet sich aus dem Integral der Zustandsdichte $D_C(E)$ aus Gleichung 2.9 multipliziert mit der Besetzungswahrscheinlichkeit $f(E, T)$:

$$\begin{aligned} n &= \int_{E_C}^{\infty} D(E) f(E, T) dE \\ &= \int_{E_C}^{\infty} \frac{4\pi \left(\frac{2m_n^*}{h^2}\right)^{3/2} (E - E_C)^{1/2} dE}{1 + e^{\frac{E - E_F}{k_B T}}}, \end{aligned} \quad (2.10)$$

wobei k_B die Boltzmann-Konstante und E_F die Fermi-Energie bezeichnet.

Durch Einführung und Substitution der reduzierten Fermi-Energie μ^*

$$\mu^* = \frac{E - E_F}{k_B T} \quad (2.11)$$

und der reduzierten Energie

$$\epsilon^* = \frac{E - E_C}{k_B T} \quad (2.12)$$

können wir das Integral aus Gleichung 2.10 stark vereinfachen (siehe auch [56]). Die Ladungsträgerkonzentration ist jetzt also nur noch ein Produkt aus der effektiven Zustandsdichte N_C und dem halbzahligen Fermi-Dirac-Integral $F_{1/2}$:

$$n = N_C \cdot F_{1/2}(\mu^*). \quad (2.13)$$

2 Grundlagen

Die effektive Zustandsdichte wird hierbei folgendermaßen definiert:

$$N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (2.14)$$

Analog kann die effektive Zustandsdichte an der Valenzbandkante definiert werden:

$$N_V = 2 \left(\frac{2\pi m_p^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (2.15)$$

Diese gebräuchlicheren Definitionen der effektiven Zustandsdichte (siehe beispielsweise [29,57]) unterscheiden sich jedoch teilweise von der Definition der effektiven Zustandsdichte aus anderen Lehrbüchern [56]. Beim Vergleich von effektiven Zustandsdichten ist also auch immer ihre Definition zu berücksichtigen.

Vergleich der effektiven Zustandsdichte mit den Zuständen in der Nähe der Bandkanten

Bei einer Integration der Zustandsdichte über die Energie im Intervall von E_C bis $E_C + k_B T$ erhalten wir:

$$\begin{aligned} & \int_{E_C}^{E_C + k_B T} D(E) dE \\ &= \int_{E_C}^{E_C + k_B T} 4\pi \left(\frac{2m_n^*}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{E_C - E} dE \\ &= \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m_n^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \\ &= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \cdot N_C \approx 0,75 \cdot N_C. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Dieses Intervall entspricht also ungefähr $0,75 \cdot N_C$. Eine direkte physikalische Bedeutung hat die effektive Zustandsdichte jedoch nicht und stimmt nur „zufällig“ ungefähr mit dem Intervall der Zustände oberhalb der Leitungsbandkante überein. N_C ist hier lediglich ein mathematischer Vorfaktor zur Berechnung der Ladungsträgerkonzentration, der nur von Temperatur und effektiver Masse abhängig ist. Außerdem wird eine quadratische Dispersionsrelation vorausgesetzt.

Effektive Zustandsdichte in amorphen Materialien

Bei Betrachtung von amorphen Materialien, also Materialien in denen nur eine Nahordnung nicht aber eine Fernordnung vorliegt, ist es sinnvoll, das Konzept der effektiven Zustandsdichte zu verallgemeinern.

Wenn bei amorphen Materialien davon ausgegangen wird, dass Ladungsträger in lokalisierten Zuständen kaum zum Stromtransport beitragen – der Transport von La-

2.1 Elektronische Eigenschaften kristalliner und nicht-kristalliner Halbleiter

Leitungsträgern findet also überwiegend über Bandzustände statt –, dann lässt sich die Beweglichkeit μ der Elektronen in erster Näherung mit einer Stufenfunktion beschreiben:

$$\mu = \begin{cases} 0, & E < E_C \\ \mu_0, & E \geq E_C. \end{cases} \quad (2.17)$$

Im „Standard Transport Model“ [58] wird außerdem davon ausgegangen, dass sich die Zustandsdichte oberhalb E_C im Intervall $k_B T$ nur geringfügig ändert. Aufgrund des großen Abstandes von Fermi-Niveau zur Beweglichkeitskante ist die Verwendung der Boltzmann-Statistik gerechtfertigt (siehe auch Abschnitt 2.1.5).

Für die Leitfähigkeit als Produkt aus Ladungsträgerkonzentration n , Beweglichkeit μ und Elementarladung folgt:

$$\begin{aligned} \sigma &= e \int_{E_C}^{\infty} \mu(E) D_C(E) e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} dE \\ &= N_C e \mu_0 e^{-\frac{E_C-E_F}{k_B T}}. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Mit Hilfe der so definierten effektiven Zustandsdichte

$$N_C = D_C(E_C) k_B T \quad (2.19)$$

als Vorfaktor, kann analog zu Gleichung 2.13 die Ladungsträgerkonzentration berechnet werden. Die zweifache Besetzung der Zustände ist hier bereits in der Zustandsdichte $D_C(E)$ berücksichtigt.

Entsprechend kann die effektive Zustandsdichte für den Fall von Löchertransport folgendermaßen definiert werden:

$$N_V = D_V(E_V) k_B T. \quad (2.20)$$

2.1.5 Fermi-Dirac-Integrale

Für viele Anwendungen in der Halbleiterphysik ist die Berechnung der Fermi-Dirac-Integrale notwendig. Dies trifft insbesondere dann zu, wenn Materialien mit hohen Ladungsträgerkonzentrationen betrachtet werden. Für sehr geringe Ladungsträgerkonzentrationen kann die Boltzmann-Näherung verwendet werden. Bei sehr großen Ladungsträgerkonzentrationen besitzen Halbleiter metallähnliche Eigenschaften, für die ebenfalls Näherungen existieren. Im Folgenden sollen die exakten Lösungen und der Vergleich zu den Näherungslösungen präsentiert werden.

Die Fermi-Dirac-Integrale sind für die natürlichen Zahlen folgendermaßen definiert:

$$F_j(x) = \frac{1}{\Gamma(j+1)} \int_0^{\infty} \frac{u^j du}{1 + e^{u-x}}. \quad (2.21)$$

In einigen Lehrbüchern (beispielsweise [56]) werden die Fermi-Dirac-Integrale auch

2 Grundlagen

ohne den Faktor $\frac{1}{\Gamma(j+1)}$ definiert. Die Gamma-Funktion ist definiert, als

$$\Gamma(x) = \int_0^\infty t^{x-1} e^{-t} dt, \quad (2.22)$$

wobei für $x \in \mathbb{N}$ gilt:

$$\Gamma(x) = (x-1)!. \quad (2.23)$$

Zur Berechnung der Fermi-Dirac-Integrale bietet sich der sehr effiziente in [59] beschriebene Algorithmus an. Nur wenn die Bedingungen $j \in \mathbb{Z}$ und $j \leq 0$ gelten, existieren analytische Lösungen der Fermi-Dirac-Integrale.

Halbzahlige Fermi-Dirac-Integrale

Die Fermi-Dirac-Integrale aus 2.21 können auch auf halbzahlige j erweitert werden und werden zur Berechnung der Ladungsträgerkonzentration ausgewertet [60] (vgl. Gleichung 2.13). Wenn parabolische Bänder vorliegen, ist das Fermi-Dirac-Integral $F_{1/2}$ zu lösen.

Da sich die Definition der effektiven Zustandsdichte in den Lehrbüchern unterscheidet, werden dementsprechend auch die Fermi-Dirac-Integrale unterschiedlich definiert. Der Faktor $\sqrt{\pi}/2$ wird entweder in der effektiven Zustandsdichte oder in dem Fermi-Dirac-Integral berücksichtigt.

Für das Fermi-Dirac-Integral $F_{1/2}$ gilt:

$$F_{1/2}(x) = \frac{1}{\Gamma(3/2)} \int_0^\infty \frac{u^{3/2} du}{1 + e^{u-x}}, \quad (2.24)$$

wobei $\Gamma(3/2) = 2/\sqrt{\pi}$. Das Integral lässt sich in zwei unterschiedlichen Bereichen näherungsweise lösen [61]:

- Für $x \ll 0$ kann $F_{1/2}(x)$ zu

$$F_{1/2}(x) = e^x \quad (2.25)$$

abgeschätzt werden. Gleichung 2.25 wird oft bei nicht-entarteten Halbleitern verwendet. Wenn sich also das Fermi-Niveau weit unterhalb der Leitungsbandkante (bzw. weit oberhalb der Valenzbandkante) befindet, kann die Boltzmann-Statistik statt der Fermi-Dirac-Statistik verwendet werden.

- Bei entarteten Halbleitern und $x \gg 0$ ergibt sich [62]:

$$F_{1/2}(x) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left(x^{3/2} + \frac{\pi^2}{8} x^{-1/2} \right). \quad (2.26)$$

Der Vergleich der Näherungen für sehr kleine und sehr große x ist in Abbildung 2.7 zu sehen. Hierbei zeigt sich, dass die Näherungen für $x \approx 0$ sehr ungenau sind.

2.1 Elektronische Eigenschaften kristalliner und nicht-kristalliner Halbleiter

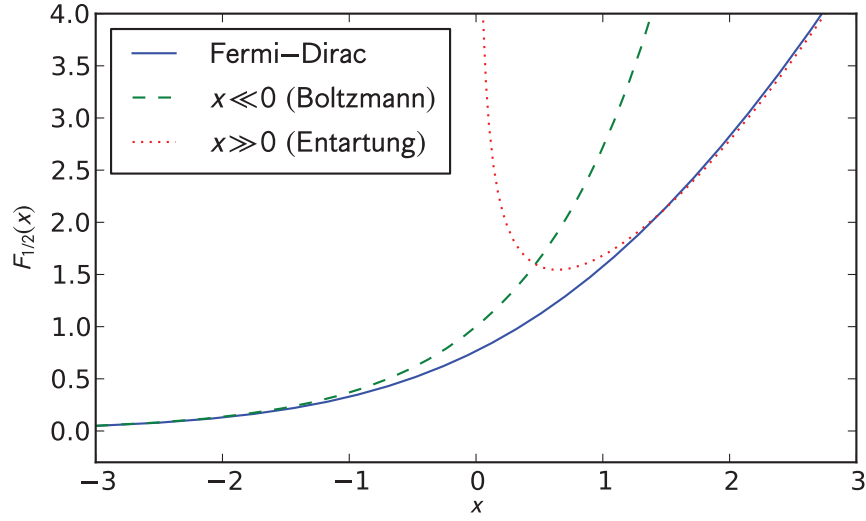


Abbildung 2.7: Vergleich der Näherung für $x \ll 0$ und $x \gg 0$ mit dem Fermi-Dirac-Integral.

Bei Berechnung der Ladungsträgerkonzentration im nicht-parabolischen Fall muss zusätzlich das Fermi-Dirac-Integral $F_{3/2}$ berechnet werden [63]:

$$n = N_C F_{1/2}(\mu^*) + \frac{5\alpha k_B T}{\hbar^2} N_C F_{3/2}. \quad (2.27)$$

Hierbei ist α ein Maß für die Abweichung des Leitungsbandes von der parabolischen Form. Näherungslösungen für $F_{3/2}$ und ein paar weitere Fermi-Dirac-Integrale zeigt Tabelle 2.1.

Tabelle 2.1: Näherungslösungen der Fermi-Dirac-Integrale

	$x \ll 0$ (Boltzmann-Näherung)	$x \gg 0$ (Entartung)
$F_{1/2}$	e^x	$\frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left(x^{3/2} + \frac{\pi^2}{8} x^{-1/2} \right)$
$F_{3/2}$		$\frac{8}{15\sqrt{\pi}} \left(x^{5/2} + \frac{5\pi^2}{8} x^{1/2} \right)$
F_0		x
F_1		$\frac{1}{2} \left(x^2 + \frac{\pi^2}{3} \right)$
F_2		$\frac{1}{6} (x^3 + \pi^2 x)$
F_3		$\frac{1}{24} (x^4 + 2\pi^2 x^2)$

Ganzzahlige Fermi-Dirac-Integrale

Die ganzzahligen Fermi-Dirac-Integrale werden in dieser Arbeit für die Berechnung der reduzierten Fermi-Energien aus den Thermokraftmessungen benötigt und ergeben sich aus Gleichung 2.21. Die relevanten Näherungen sind ebenfalls in Tabelle 2.1 verzeichnet.

Invertierung der Fermi-Dirac-Integrale

Um beispielsweise die reduzierte Fermi-Energie μ^* aus den Thermokraft- bzw. Hall-Messungen analytisch zu ermitteln, müssen Näherungen für Gleichung 2.21 bzw. 2.24 ermittelt und invertiert werden [64–69].

Alternativ ist auch die numerische Lösung von Gleichung 2.21 möglich. Eine Möglichkeit zur Bestimmung von Nullstellen liegt in der Newton-Raphsonschen Methode [70], die auch hier zur Invertierung der Fermi-Dirac-Integrale genutzt wurde.

2.2 Ladungsträgertransport in Halbleitern

In den vorangegangenen Abschnitten wurden verschiedene Halbleiter im thermodynamischen Gleichgewicht beschrieben. Bei Anlegen einer Spannung, eines Magnetfeldes oder eines Temperaturgradienten wird dieses Gleichgewicht gestört.

Das einfachste Modell zur Beschreibung des elektronischen Transports wurde von Drude [71] entwickelt. Dabei werden Elektronen als klassische Teilchen betrachtet.

Bei Berücksichtigung des fermionischen Charakters und der zeitlichen Entwicklung der Verteilungsfunktion der Ladungsträger führt die Lösung der Boltzmannschen Transportgleichung zu einer realistischeren Beschreibung der elektronischen Eigenschaften von Halbleitern. Die Bestimmung von Thermokraft, Leitfähigkeit und Beweglichkeit bzw. Ladungsträgerkonzentration ist mit dieser Methode sehr einfach möglich.

2.2.1 Drude-Modell

Im Drude-Modell betrachtet man die Ladungsträger als freie Teilchen. Die Elektronen können dabei lediglich mit den positiven Atomrümpfen zusammenstoßen, die auch hier als unbewegliche Teilchen angenommen werden. Eine Wechselwirkung nach einem Stoß bzw. zwischen Elektronen wird nicht berücksichtigt. Dieses Modell betrachtet die Ladungsträger also wie klassische Teilchen im idealen Gas. Die Dichte ist jedoch wesentlich größer als die im idealen Gas.

Wenn ein elektrisches Feld als externe Kraft auf die Teilchen mit der Masse m wirkt, folgt für die Bewegungsgleichung:

$$m\dot{\mathbf{v}} + \frac{m}{\tau}\mathbf{v}_d = -e\mathbf{E}, \quad (2.28)$$

hierbei bezeichnet \mathbf{v}_d die Driftgeschwindigkeit. \mathbf{v}_d entspricht dabei der Geschwindigkeit, die durch das angelegte elektrische Feld \mathbf{E} bestimmt wird. Bei der thermischen

2.2 Ladungsträgertransport in Halbleitern

Geschwindigkeit sind die Richtungsänderungen zufällig (Brownsche Bewegung). Die Relaxationszeit τ ist die durchschnittliche Zeit zwischen zwei Stößen.

Wenn der stationäre Fall angenommen wird, ist $\dot{\mathbf{v}} = 0$. Für die Driftgeschwindigkeit folgt also:

$$\mathbf{v}_d = -\frac{e\tau}{m}\mathbf{E} = -\mu\mathbf{E}. \quad (2.29)$$

Die Beweglichkeit μ ist also der Proportionalitätsfaktor zwischen der Driftgeschwindigkeit \mathbf{v}_d und dem angelegten Feld \mathbf{E} .

Die Relaxationszeit τ ist nur schwer messbar. Alternativ kann aber die Beweglichkeit

$$\mu = \frac{e}{m}\tau \quad (2.30)$$

bestimmt werden, beispielsweise durch Hall-Messungen. Die sogenannte Hall-Beweglichkeit μ_H muss dabei jedoch nicht zwangsläufig der Beweglichkeit μ entsprechen.

Bei Berücksichtigung des Ohmschen Gesetzes

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= \sigma\mathbf{E} \\ &= -en\mathbf{v}_d = \frac{e^2\tau n}{m}\mathbf{E}, \end{aligned} \quad (2.31)$$

wobei \mathbf{j} der Stromdichte entspricht, folgt außerdem für die Leitfähigkeit

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{e^2\tau n}{m} \\ &= en\mu. \end{aligned} \quad (2.32)$$

Trotz der Einfachheit des Drude-Modells können wichtige Voraussagen getroffen werden. Für die Beschreibung des Transports im Halbleiter sollte jedoch auch die von der Bandstruktur beeinflusste Größe der effektiven Masse und die Tatsache, dass die Ladungsträger der Fermi-Dirac-Statistik folgen, berücksichtigt werden. Im nächsten Abschnitt wird daher der Transport mit Hilfe der Boltzmann-Gleichung beschrieben.

2.2.2 Transportgleichung

Mit Hilfe der Boltzmannschen Transportgleichung kann die zeitliche Entwicklung der Verteilungsfunktion von Partikeln – in diesem Fall Ladungsträger – beschrieben werden.

Externe Kräfte, wie beispielsweise ein elektrisches Feld, ändern die Verteilungsfunktion der Ladungsträger $f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)$. Den externen Kräften entgegen wirken die Stöße der Ladungsträger an Störstellen und Phononen. Die zeitliche Ableitung der Boltzmann-Gleichung setzt sich also aus einem Feldterm und einem Transport- bzw. Stoßterm zusammen:

$$\frac{df}{dt} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_f + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{st}. \quad (2.33)$$

2 Grundlagen

Tabelle 2.2: Vergleich verschiedener Streumechanismen (vergleiche auch [72])

Streumechanismus	s (vgl. Gl. 2.36)
akustische Phononen / Punktdefekte	$-1/2$
neutrale Störstellen	0
optische Phononen ($T \gg \Theta_D$)	$1/2$
ionisierte Störstellen	$3/2$

Weiterhin nehmen wir an, dass sich ein Gleichgewicht einstellt. Dies bedeutet also $\frac{df}{dt} = 0$.

Es ist nun möglich den Feldterm $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_f$ zu entwickeln. Mit diesem Ansatz erhalten wir:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_f = -\frac{1}{\hbar}(\mathbf{F}\nabla_k f) + (\mathbf{v}\nabla f). \quad (2.34)$$

Hierbei kann für \mathbf{F} eine externe Kraft eingesetzt werden. \mathbf{v} ist die Geschwindigkeit der Ladungsträger.

In der sogenannten Relaxationszeitnäherung wird der Stoßterm vereinfacht. Es wird angenommen, dass sich der Prozess vom Nichtgleichgewicht ins Gleichgewicht mit der Relaxationszeit τ vollzieht:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{st} = -\frac{f - f_0}{\tau} = \frac{f_1}{\tau}. \quad (2.35)$$

Die Verteilungsfunktion im Gleichgewicht f_0 wird also durch die Funktion f_1 in die neue Verteilungsfunktion f überführt. Außerdem gilt für die Relaxationszeit τ :

$$\tau(E) = \tau_0 \left(\frac{E}{k_B T}\right)^s. \quad (2.36)$$

Der Exponent s der Energie E ist abhängig von den beteiligten Streuprozessen. Einige Beispiele verschiedener Streumechanismen sind in Tabelle 2.2 aufgeführt.

Unter der Annahme, dass die externe Kraft nur eine geringe Änderung herbeiführt, ist von $f_1 \ll f_0$ auszugehen. Aus der Taylor-Entwicklung bis zum zweiten Term

$$f = f_0 + \alpha(E, \mathbf{k}) \frac{\partial f_0}{\partial E} \quad (2.37)$$

bestimmen wir f_1 als Produkt einer Funktion $C(E)$ und \mathbf{k} :

$$f_1(\mathbf{k}) = a(E, \mathbf{k}) \frac{\partial f_0}{\partial E} = -C(E) \mathbf{k} \frac{\partial f_0}{\partial E}. \quad (2.38)$$

Durch Einsetzen von \mathbf{F} ist es möglich die Funktion $C(E)$, die von der Kraft abhängig

2.2 Ladungsträgertransport in Halbleitern

Tabelle 2.3: Kräfte \mathbf{F} , die bei der Störung des Gleichgewichts aufgrund von elektrischen und magnetischen Feldern bzw. Temperaturgradienten entstehen.

Transport Effekt	Störung des Gleichgewichts	Kraft \mathbf{F}
Leitfähigkeit	\mathbf{E}	$-e\mathbf{E}$
Thermokraft	∇T	$-e\nabla(\phi - \frac{E_F}{e})$
Hall-Effekt	\mathbf{E}, \mathbf{B}	$-e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$

ist, zu bestimmen:

$$\frac{1}{\hbar}(\mathbf{F}\nabla_{\mathbf{k}}f) + (\mathbf{v}\nabla f) = -\frac{C(E)\lambda}{\tau(\mathbf{k})} \frac{\partial f_0}{\partial E}. \quad (2.39)$$

Die für Leitfähigkeit, Thermokraft und Hall-Effekt relevanten Kräfte, die sich aus dem angelegten elektrischen bzw. magnetischen Feld oder einer Temperaturdifferenz ergeben, sind in Tabelle 2.3 angegeben (siehe auch [56]).

Für die Stromdichte gilt außerdem:

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= e \int \mathbf{v} dn \\ &= \frac{2e\hbar}{(2\pi)^3 m^*} \int \mathbf{k} f(\mathbf{k}) d^3k. \end{aligned} \quad (2.40)$$

Da jedoch im Grundzustand, ohne äußere Kraft, kein Strom fließt:

$$\int \mathbf{k} f_0(\mathbf{k}) d^3k = 0, \quad (2.41)$$

kann für die Verteilungsfunktion unter Berücksichtigung von Gleichung 2.37 und 2.38

$$f(\mathbf{k}) = -C(E)\mathbf{k} \frac{\partial f_0}{\partial E} \quad (2.42)$$

eingesetzt werden.

Für die Stromdichte folgt daher bei Verwendung von Kugelkoordinaten:

$$\mathbf{j} = -\frac{e}{3\pi^2\hbar} \int_0^\infty k^3 C(E) \frac{\partial f_0}{\partial E} dk. \quad (2.43)$$

In den folgenden Abschnitten werden Leitfähigkeit σ , Thermokraft S und Hall-Beweglichkeit μ_H mit diesem Modell berechnet.

2.2.3 Leitfähigkeit

Unter der Annahme $\nabla T = 0$ und damit auch $\nabla f = 0$ folgt aus Gleichung 2.39:

$$\frac{e\mathbf{E}}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} f = -\frac{C(E)\mathbf{k}}{\tau(\mathbf{k})} \frac{\partial f_0}{\partial E}. \quad (2.44)$$

2 Grundlagen

Solange nur geringe Störungen berücksichtigt werden, kann $\nabla_k f$ zu $\nabla_k f_0$ abgeschätzt werden. Wir erhalten dann für die Funktion $\mathbf{C}(E)$:

$$\mathbf{C}(E) = -\frac{\hbar e \mathbf{E} \tau(\mathbf{k})}{m^*}. \quad (2.45)$$

Die Leitfähigkeit kann nach Einsetzen von $\mathbf{C}(E)$ in Gleichung 2.43 berechnet werden:

$$\begin{aligned} \sigma &= \mathbf{j} / \mathbf{E} \\ &= \frac{e^2}{3\pi^2 m^*} \int_0^\infty k^3 \tau(\mathbf{k}) \frac{\partial f_0}{\partial k} dk. \end{aligned} \quad (2.46)$$

2.2.4 Hall-Effekt

Zur Berechnung der Hall-Spannung U_H gehen wir davon aus, dass in x -Richtung eine elektrische Spannung angelegt ist. Nur die z -Komponente des magnetischen Feldes ist ungleich Null ($\mathbf{B} = B_z$).

Analog zur Berechnung der Leitfähigkeit wird auch hier erst die Funktion $\mathbf{C}(E)$ berechnet und anschließend in die Stromdichte eingesetzt.

In der Transportgleichung ist auch hier $\nabla T = 0$ berücksichtigt:

$$\frac{e}{\hbar} (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \nabla_k f = -\mathbf{C}(E) \frac{\mathbf{k} \frac{\partial f}{\partial E}}{\tau(\mathbf{k})}. \quad (2.47)$$

Unter Berücksichtigung von nur kleinen Magnetfeldern ($B \ll \frac{m^*}{e\tau}$) erhalten wir nach einigen Umformungen:

$$\mathbf{C}(E) = -\frac{e\hbar}{m^*} \tau(k) \left[\mathbf{E} + \frac{e\tau}{m^*} (\mathbf{B} \times \mathbf{E}) \right]. \quad (2.48)$$

Eingesetzt in Gleichung 2.43 kann die Stromdichte

$$\mathbf{j} = -\frac{e^2 \mathbf{E}}{3\pi^2 m^*} \int_0^\infty k^3 \tau \frac{\partial f_0}{\partial k} dk + \frac{e^3 (\mathbf{B} \times \mathbf{E})}{3\pi^2 m^*} \int_0^\infty k^3 \tau^2 \frac{\partial f_0}{\partial k} dk \quad (2.49)$$

in zwei Integrale zerlegt werden. Der erste Anteil wurde bereits im vorigen Abschnitt diskutiert und entspricht dem durch das elektrische Feld induzierten Strom. Wenn der zweite Term komponentenweise betrachtet wird, folgt für die Stromdichte in y -Richtung:

$$j_y = -\frac{e^2 E_y}{3\pi^2 m^*} \int_0^\infty k^3 \tau \frac{\partial f_0}{\partial k} dk + \frac{e^3 B_z E_x}{3\pi^2 m^*} \int_0^\infty k^3 \tau^2 \frac{\partial f_0}{\partial k} dk. \quad (2.50)$$

Wenn jedoch berücksichtigt wird, dass der Stromfluss, bei angelegter Spannung in x -Richtung, in der y -Komponente $j_y = 0$ ist, folgt für das durch die Lorentzkraft erzeugte

Tabelle 2.4: Werte für den Hall-Faktor A_H bei nicht-entarteten Halbleitern für verschiedene Streumechanismen [72].

Streumechanismus	A_H (Boltzmann-Näherung)
akustische Phononen / Punktdefekte	1,18
neutrale Störstellen	1,0
optische Phononen ($T \gg \Theta_D$)	1,1
ionisierte Störstellen	1,93

elektrische Feld in y-Richtung:

$$E_y = eB_z E_x \int_0^\infty k^3 \tau^2 \frac{\partial f_0}{\partial k} dk / \int_0^\infty k^3 \tau \frac{\partial f_0}{\partial k} dk \quad (\mathbf{E} = \mathbf{j} / \sigma)$$

$$= R_H j B_z, \quad (2.51)$$

wobei für den Hall-Koeffizienten R_H gilt:

$$R_H = \frac{3\pi^2 m^*}{e} \int_0^\infty k^3 \tau^2 \frac{\partial f_0}{\partial k} dk / \left(\int_0^\infty k^3 \tau \frac{\partial f_0}{\partial k} dk \right)^2. \quad (2.52)$$

Dies entspricht der schon 1879 von Hall beobachteten Proportionalität zwischen dem orthogonal zur Stromrichtung gemessenen elektrischen Feld und der Stromstärke bzw. der Magnetflussdichte [73].

Das Produkt aus Hall-Koeffizient und Leitfähigkeit wird als Hall-Beweglichkeit

$$\mu_H = R_H \cdot \sigma \quad (2.53)$$

definiert und weicht im Allgemeinen von der Driftbeweglichkeit μ_d ab.

Hall-Faktor

Das Verhältnis μ_H / μ_d wird als Hall-Faktor A_H bezeichnet:

$$A_H = \frac{\mu_H}{\mu_d} = \frac{R_H \cdot \sigma}{\sigma / (n \cdot e)}$$

$$= R_H \cdot n \cdot e \quad (2.54)$$

und entspricht dem Produkt aus Hall-Koeffizienten, Ladungsträgerkonzentration und Elementarladung.

Die Hall-Beweglichkeit μ_H weicht also um den Faktor A_H von der tatsächlichen Beweglichkeit der Ladungsträger ab und ist von der Relaxationszeit der Ladungsträger abhängig:

$$A_H = \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2}. \quad (2.55)$$

2 Grundlagen

Für unterschiedliche Streumechanismen ergeben sich die in Tabelle 2.4 aufgelisteten Werte für den Hall-Faktor A_H bei nicht-entarteten Halbleitern. Falls eine sehr hohe Ladungsträgerkonzentration vorliegt, muss die Abhängigkeit des Hall-Faktors von der reduzierten Fermi-Energie μ^* beachtet werden. Für Streuung an ionisierten Störstellen und akustischen Phononen ist die Abhängigkeit in Abbildung 2.8 zu sehen. Bei starker Entartung folgt in beiden Fällen $A_H = 1$.

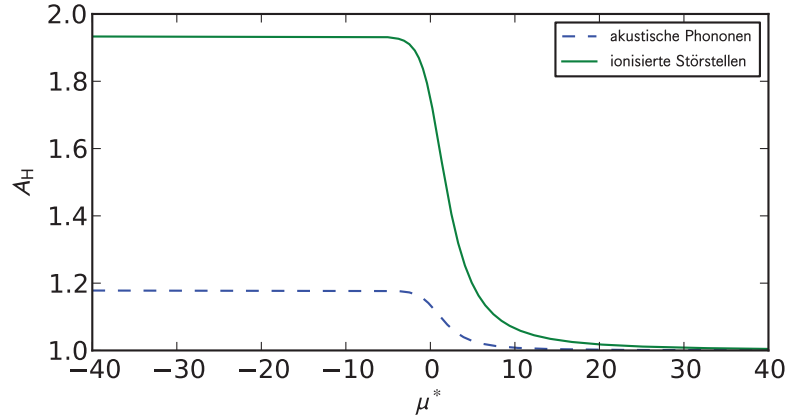


Abbildung 2.8: Abhängigkeit des Hall-Faktors A_H von der reduzierten Fermi-Energie μ^* für verschiedene Streumechanismen.

Um A_H experimentell zu ermitteln gibt es mehrere verschiedene Ansätze [74]:

- Vergleich von Drift- und Hall-Beweglichkeit [75, 76].
- Bei Vorliegen der Ladungsträger- bzw. Störstellenkonzentration kann A_H abgeschätzt werden [77] (vgl. Gleichung 2.54).
- Vergleich des Hall-Koeffizienten bei kleinen und sehr großen magnetischen Feldern. Bei sehr großen Feldern folgt: $A_H = 1$ [78–80].

Im Allgemeinen wird in dieser Arbeit $A_H = 1$ angenommen, da die Abweichungen des Hall-Faktors klein sind im Vergleich mit systematischen Fehlern, die bei Hall-Messungen auftreten. Außerdem kann, wie in Abbildung 2.8 zu erkennen, bei sehr starker Dotierung der Hall-Faktor vernachlässigt werden. Modellrechnungen an einem Netzwerk von verschiedenen Widerständen von Overhof et al. [81] zeigen außerdem, dass der Hall-Faktor für $\mu\text{-Si}$ bei einem Volumenanteil über 30 % ungefähr bei 1 liegt.

Anomales Vorzeichen

Bei Hall-Messungen an amorphem Silizium wird in vielen Fällen ein dem kristallinen Modell widersprechendes Verhalten beobachtet. Der doppelte Vorzeichenwechsel führt

zu einem positiven Vorzeichen der Hall-Beweglichkeit μ_H bei n-dotiertem a-Si und zu einem negativen Vorzeichen bei p-dotiertem a-Si [82, 83].

Das „falsche“ Vorzeichen wird als klarer Hinweis angesehen, dass in a-Si keine freien Elektronen existieren, auch nicht in den sogenannten „extended states“. Das Bild eines freien Teilchens im elektromagnetischen Feld kann für den Fall von a-Si, wo die freien Weglängen kleiner als die interatomaren Abstände sind und auch Tunneln der Elektronen zwischen Zuständen eine Rolle beim Ladungstransport spielt, nicht aufrechterhalten werden. Modelle für den elektronischen Transport und Erklärungen für den Hall-Effekt in amorphen Materialien wurden von Grünewald et al. präsentiert [84–86]. Können die Modelle den Transport durch „Hopping“ teilweise erklären, scheitern die Erklärungen jedoch für den Transport zwischen „extended states“. Ein umfassendes Modell, das das „falsche“ Vorzeichen bei unterschiedlichen amorphen Festkörpern erklären kann, existiert bis heute nicht. Die Ursache der doppelten Vorzeichenanomalie bei a-Si ist daher bisher ungeklärt.

Interessant ist in diesem Zusammenhang der Übergang von amorphen zu kristallinen Materialien. So führt starkes Erhitzen amorpher Materialien zur Kristallisation. Bei Hall-Messungen an kristallisiertem Silizium verschwindet die Vorzeichenanomalie [87]. Auch bei Veränderung der Depositionsbedingungen zeigt sich der Übergang von amorphem zu kristallinem Silizium bei Messung des Hall-Effekts: Werden die Depositionsbedingungen bei der Abscheidung von $\mu\text{-Si}$ so verändert, dass kristallines Wachstum begünstigt wird, der kristalline Anteil im abgeschiedenen Material jedoch gering ist und nicht den Transport dominiert, so kann ebenfalls der anomale Hall-Effekt gemessen werden [88].

Eine Vorzeichenanomalie kann bei Thermokraftmessungen nicht beobachtet werden. Zur Bestimmung der Majoritätsladungsträger kann im Zweifelsfall also der Seebeck-Koeffizient herangezogen werden.

Ladungsträgerkonzentration n_H in a-Si

Bei der Messung der Hall-Beweglichkeit μ_H an amorphem Silizium fällt außerdem der sehr geringe Absolutwert (im Vergleich zu kristallinem und mikrokristallinem Silizium) auf [82]. Die im vorigen Abschnitt besprochenen Unterschiede des Transports in amorphem Silizium und in einem idealen Kristall, führen möglicherweise zu einer Abweichung der Hall-Beweglichkeit μ_H von der Beweglichkeit μ_c in der Leitfähigkeit σ . Da

$$\sigma = n_c \cdot \mu_c \cdot e, \quad (2.56)$$

unterscheidet sich in diesem Fall auch die Ladungsträgerkonzentration n_c in Gleichung 2.56 von der Ladungsträgerkonzentration n_H , die durch die Messung der Hall-Beweglichkeit bestimmt ist. Für die aus Hall-Beweglichkeit und Leitfähigkeit berechnete Ladungsträgerkonzentration gilt daher:

2 Grundlagen

$$\begin{aligned} n_H &= \frac{\sigma}{e\mu_H} \\ &= n_c \frac{\mu_c}{\mu_H}. \end{aligned} \quad (2.57)$$

Bei Hall-Messungen ist also ein Faktor μ_c/μ_H zu berücksichtigen, der in der Größenordnung von 10 liegen kann [33, 89].

Perkolationsschwelle

Bei mikrokristallinem Silizium handelt es sich um Material, das insbesondere zwischen den Kristalliten mit amorphem Material aufgefüllt sein kann. Da die Beweglichkeit und Leitfähigkeit sich in den unterschiedlichen Phasen um mehrere Größenordnungen voneinander unterscheiden, ist für den Transport in $\mu\text{-Si}$ das Verhältnis von amorpher zu mikrokristalliner Phase entscheidend.

Der Transport in inhomogenen Materialien mit lokal unterschiedlicher Leitfähigkeit kann mit der Perkolationstheorie beschrieben werden [90, 91]. Bei Unterschreitung der sogenannten Perkolationsschwelle in $\mu\text{-Si}$, wenn also der Anteil des kristallinen Volumens keinen Transport über einen zusammenhängenden Pfad über kristalline Bereiche mehr ermöglicht, sinkt die Gesamtleitfähigkeit des Materials sprunghaft. Overhof et al. nehmen zur Berechnung der Perkolationsschwelle bei mikrokristallinem Silizium ein Netzwerk bestehend aus amorphen und kristallinen Quadern, mit den Ladungsträgerkonzentrationen n_a (amorph) und n_c (kristallin) und den Beweglichkeiten μ_a und μ_c , an [81]. Unter der Annahme von sechs nächsten Nachbarn für jeden Quader ergibt sich die Perkolationsschwelle bei einem Anteil von ca. 30 % kristallinen Quadern und dementsprechend also 70 % amorphen Quadern. Der Wert der Perkolationsschwelle ist abhängig von der angenommenen Geometrie.

Im Folgenden wird diese Perkolationsschwelle von 30 % als minimaler kristalliner Volumenanteil, der einen zusammenhängenden kristallinen Transportpfad ermöglicht, angenommen. Zur Bestimmung des kristallinen Volumenanteils werden verschiedene Methoden (vgl. Abschnitt 3.2 und 3.3) vorgestellt, deren Ergebnisse sich jedoch durchaus unterscheiden können. Da experimentell meist nur der kristalline Volumenanteil des gesamten Materials bestimmt wird, kann aufgrund einer lokal abweichenden Verteilung von Kristalliten die Perkolationsschwelle von 30 % für das gesamte Material ihre Gültigkeit verlieren.

2.2.5 Thermokraft

Um den Seebeck-Koeffizienten bzw. die Thermokraft eines Materials zu bestimmen, muss ein Temperaturgradient ($\nabla T \neq 0$) auf der Probe vorliegen.

Auch hier wird die generalisierte Kraft aus Tabelle 2.3 in die Transportgleichung (2.39)

2.2 Ladungsträgertransport in Halbleitern

eingesetzt:

$$\frac{e}{\hbar} \left(\phi - \frac{E_F}{e} \right) \nabla_k f - \mathbf{v} \nabla f = -C(E) \frac{\mathbf{k} \frac{\partial f}{\partial E}}{\tau(\mathbf{k})}. \quad (2.58)$$

Nach Bestimmung der von der externen Kraft abhängigen Funktion

$$C(E) = -\frac{\hbar}{m^*} \tau \left(\frac{E - E_F}{T} \nabla T + \nabla(E_F - e\phi) \right) \quad (2.59)$$

kann die Stromdichte

$$\mathbf{j} = \frac{e}{3\pi^2 m^*} \int_0^\infty k^3 \frac{\partial f_0}{\partial k} \tau \left\{ \frac{\nabla T}{T} E - \frac{\nabla T}{T} E_F + \nabla(E_F - e\phi) \right\} dk \quad (2.60)$$

berechnet werden. Unter Gleichgewichtsbedingungen muss jedoch gelten: $\mathbf{j} = 0$. Für die Thermokraft, dem Verhältnis der elektromotorischen Kraft zum Temperaturgradienten, folgt:

$$\begin{aligned} S &= \frac{\nabla(\phi - \frac{E_F}{e})}{\nabla T} \\ &= -\frac{k_B}{e} \left\{ \frac{\int_0^\infty k^3 \frac{\partial f_0}{\partial k} \tau(k) E dk}{\int_0^\infty k^3 \frac{\partial f_0}{\partial k} \tau(k) dk} - \mu^* \right\}. \end{aligned} \quad (2.61)$$

Die partielle Integration und Ersetzung von k durch E ermöglicht es, diesen Term zu vereinfachen. Für die Relaxationszeit τ wird der für den entsprechenden Streumechanismus passende energieabhängige Term eingesetzt.

Bei Berechnung der Thermokraft für Streuung an akustischen Phononen S_{Ph} (hier ist $\tau = (\frac{E}{k_B T})^{-1/2}$) folgt:

$$S_{Ph} = -\frac{k_B}{e} \left(\frac{2F_1(\mu^*)}{F_0(\mu^*)} - \mu^* \right), \quad (2.62)$$

hierbei sind F_j die ganzzahligen Fermi-Dirac-Integrale aus Abschnitt 2.1.5.

Analog dazu folgt bei überwiegender Streuung an ionisierten Störstellen:

$$S_{St} = -\frac{k_B}{e} \left(\frac{4F_3(\mu^*)}{3F_2(\mu^*)} - \mu^* \right). \quad (2.63)$$

Abbildung 2.9 zeigt den Vergleich zwischen den Näherungslösungen für kleine und große μ^* (Boltzmann-Näherung bzw. Entartung) bei Streuung an ionisierten Störstellen. Es wird deutlich, dass schon bei $|S| < 400 \mu\text{V/K}$ die Bestimmung der reduzierten Fermi-Energie, mit Hilfe der Thermokraft in der Boltzmann-Näherung, Abweichungen von der exakten Lösung aufweist. Im Fall von starker Dotierung muss also auf Gleichung 2.63 zurückgegriffen werden.

2 Grundlagen

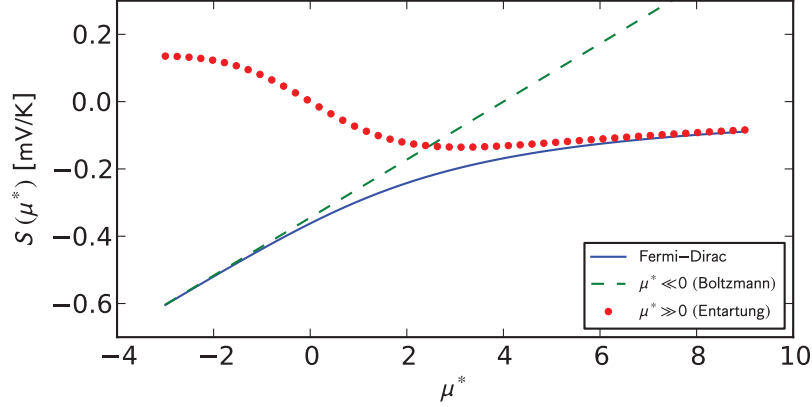


Abbildung 2.9: Vergleich der Näherungslösungen der Thermokraft mit der exakten Lösung, die sich aus der Berechnung der Fermi-Dirac-Integrale ergibt.

Streuterm

Der erste Term innerhalb der geschweiften Klammer in Gleichung 2.61 wird oft auch als Streuterm bzw. „Heat of Transport“ A_C bezeichnet. Im Allgemeinen ist A_C temperaturabhängig. Solange es sich um nicht-entartete Halbleiter handelt, kann von einem temperaturunabhängigen A_C ausgegangen werden. Für die Thermokraft folgt daher:

$$S = -\frac{k_B}{|e|} (A_C - \mu^*), \quad (2.64)$$

wobei A_C im Fall von Streuung an akustischen Phononen / ionisierten Störstellen 2 bzw. 4 ist [92]. Dies folgt auch aus Abschätzung von Gleichung 2.62 bzw. 2.63 für kleine reduzierte Fermi-Energien μ^* (siehe Tabelle 2.1).

Im Fall von amorphen Materialien ergibt sich $A_C = 1$ [93,94]. Hierbei wird von einer konstanten Zustandsdichte und konstanten Beweglichkeit oberhalb der Beweglichkeitskante des Leitungsbandes ausgegangen.

Einfluss mehrerer Transportpfade

Wenn mehrere Transportpfade vorhanden sind, ergibt sich die gesamte Thermokraft S als Summe der Thermokräfte S_1 bzw. S_2 der Transportpfade multipliziert mit dem Anteil an der Gesamtleitfähigkeit σ des jeweiligen Pfades:

$$S = \frac{\sigma_1}{\sigma} \cdot S_1 + \frac{\sigma_2}{\sigma} \cdot S_2, \quad (2.65)$$

wobei $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$. Der Einfluss unterschiedlicher Transportpfade konnte durch Messungen an Silizium und Germanium belegt werden [95–97]. Änderungen des Vorzeichens der Thermokraft aufgrund der Dominanz einzelner Transportmechanismen in unterschied-

lichen Temperaturbereichen wurde für amorphes sowie kristallines Silizium beobachtet [98,99].

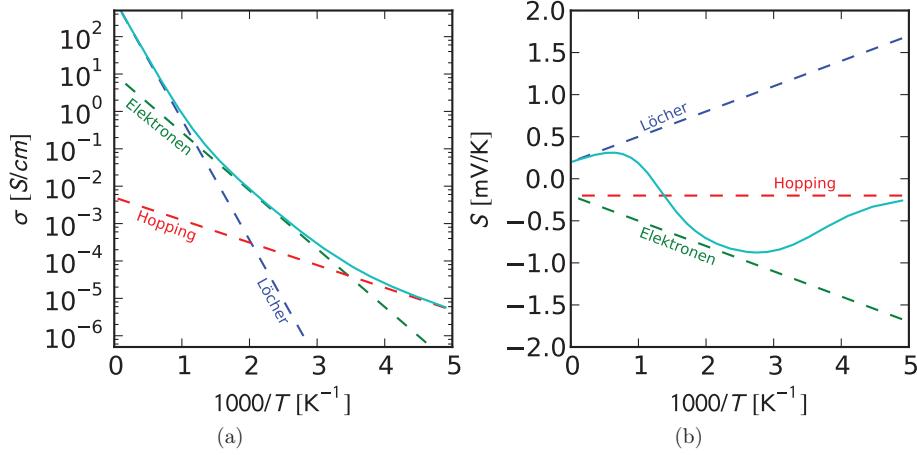


Abbildung 2.10: Summe der Leitfähigkeit (a) und Thermokraft (b) für unterschiedliche Transportpfade. Die gestrichelten Linien markieren die unterschiedlichen Anteile, die durchgezogene Linie ist die Summe der Anteile.

Abbildung 2.10 zeigt ein Beispiel für den Einfluss verschiedener Transportmechanismen. Die Leitfähigkeit in Abbildung 2.10a und die Thermokraft in Abbildung 2.10b ergeben sich dabei aus drei verschiedenen Komponenten:

- Anteil der Elektronen: S_n bzw. σ_n ,
- Anteil der Löcher: S_p bzw. σ_p ,
- Hopping am Fermi-Niveau: S_H bzw. σ_H .

Bei sehr niedrigen Temperaturen ist – die Lage des Fermi-Niveaus nahe der Bandmitte vorausgesetzt – nur elektronischer Transport durch Hopping am Fermi-Niveau möglich. Höhere Temperaturen erlauben bei höherer Aufweichung der Fermi-Dirac-Verteilung auch Stromtransport an den Bandkanten.

Weiterhin muss beachtet werden, dass unterschiedliche Transportpfade eventuell für den Transport verantwortlich sind. Dies ist insbesondere bei der Betrachtung von inhomogenen Materialien, wie beispielsweise $\mu\text{-Si}$, relevant, da einige Transportpfade möglicherweise erst nach thermischer Aktivierung die Leitfähigkeit bzw. die Thermokraft dominieren. Der in Abbildung 2.10 gezeigte Verlauf der temperaturabhängigen Thermokraft, inklusive Wechsel des Vorzeichens, konnte im Falle der in dieser Arbeit untersuchten mikrokristallinen Proben nicht beobachtet werden, da nur die Untersuchung von kleinen Temperaturintervallen möglich ist und in den meisten Fällen eine höhere Dotierung vorliegt, die den Einfluss der Minoritätsladungsträger mindert. Messungen bei

2 Grundlagen

niedrigen Temperaturen sind oftmals aufgrund des zu hohen Probenwiderstandes bzw. Begrenzungen durch die Apparatur nicht möglich. Bei Messungen oberhalb der Depositionstemperaturen im Bereich von 500 K kann eine Veränderung des Materials nicht ausgeschlossen werden.

2.2.6 Q-Funktion

Da sowohl Leitfähigkeit wie auch Thermokraft die Verschiebung des Fermi-Niveaus $\frac{E_C - E_F}{k_B T}$ beinhalten, liegt es nahe, beide Größen so zu kombinieren, dass dieser Term eliminiert wird [100]. Die sogenannte Q -Funktion kann in vielen Fällen eindeutigere Aussagen zum Transportmechanismus liefern. Beide Größen, σ und S , sind insbesondere bei amorphen Materialien relativ einfach messbar und stimmen, im Gegensatz zum Hall-Koeffizienten bei a-Si, mit den Erwartungen überein.

Im Falle von nicht-entarteten Halbleitern können Thermokraft und Leitfähigkeit folgendermaßen dargestellt werden:

$$S = -\frac{k_B}{|e|} \left(\frac{E_C - E_F}{k_B T} + A_C \right) \quad (2.66)$$

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{E_C - E_F}{k_B T}}. \quad (2.67)$$

Addition der logarithmierten Leitfähigkeit und der Thermokraft führt zur neuen Größe Q [100, 101]:

$$\begin{aligned} Q(T) &= \ln(\sigma \, \Omega \text{cm}) + \frac{-|e|}{k_B} S \\ &= \ln(\sigma_0 \, \Omega \text{cm}) + A_C \\ &= Q_0 - \frac{1}{k_B T} \cdot E_Q, \end{aligned} \quad (2.68)$$

bei der eine Temperaturabhängigkeit von der Fermi-Energie nicht mehr gegeben ist.

Die Bandlücke E_g ist aufgrund der thermischen Ausdehnung und Elektron-Phonon-Kopplung von der Temperatur abhängig [102, 103]. Dies führt zu einer Temperaturabhängigkeit des Vorfaktors der Leitfähigkeit $\sigma_0(T)$ [104, 105].

Im Allgemeinen erhält man beim Auftragen von $Q(T)$ über die reziproke Temperatur eine negative Steigung. E_Q liegt zwischen 0,05 und 0,25 eV. Grund hierfür ist eine Differenz zwischen den Aktivierungsenergien der Leitfähigkeit und Thermokraft E_σ und E_S . Modellrechnungen zeigen außerdem, dass Q_0 bei amorphen Proben ungefähr bei 10 ± 1 liegt [58].

Unter der Annahme von Potentialfluktuationen [106] kann die Steigung $E_Q = E_\sigma - E_S$ erklärt werden: Abbildung 2.11 zeigt die unterschiedliche Potentialhöhe, die bei Leitfähigkeits- bzw. Thermokraftmessungen zu überwinden ist [107]. Eine Zweidimensionale Skizze von Potentialfluktuationen ist in Abbildung 2.12 zu sehen. Potentialfluktuationen entstehen durch die räumlich inhomogene Verteilung von geladenen Zentren.

Modellrechnungen für verschiedene Dotierungen eines Körpers bestehend aus $10 \times$

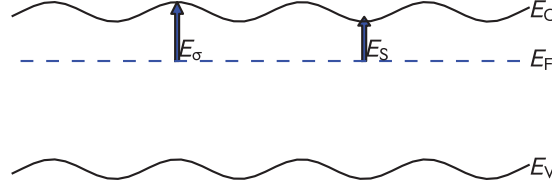


Abbildung 2.11: Unterschiedliche Aktivierungsenergien E_σ und E_S für Leitfähigkeits- und Thermokraftmessungen.

10×10 Würfeln [108] bestätigen, dass Potentialfluktuationen als Grund für die Differenz von Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit und Thermokraft in Frage kommen. Hierbei wurde eine statistische Verteilung von geladenen Zentren angenommen und mit einer gemittelten Leitfähigkeit pro Würfel gerechnet. Für das komplette System ergibt sich die Leitfähigkeit und Thermokraft aus den Kirchhoffschen Gesetzen.

Für die mittlere Höhe der Potentialfluktuationen δ und die Aktivierung der Q-Funktion E_Q gilt [58]:

$$E_Q = 2 * \delta. \quad (2.69)$$

Mit Hilfe der Thermokraft- und Leitfähigkeitsmessungen kann also sehr einfach δ als Maß für die Potentialfluktuationen bzw. der Inhomogenität des Transportpfades bestimmt werden. Es zeigt sich, dass sich beispielsweise auch bei Beleuchtung von amorphem Silizium keine qualitative Veränderung des Transportmechanismus ergibt [109]. Laut Ruff et al. lässt sich das Modell der Potentialfluktuationen auf mikrokristallines Silizium übertragen. Steigung E_Q und Achsenabschnitt Q_0 stimmen mit den Ergebnissen für amorphes Silizium weitgehend überein [110, 111].

2.2.7 Barrierenlimitierter Transport

Materialien die vom idealen kristallinen Modell abweichen, weisen zwangsläufig zusätzliche Defekte auf. Bei mikrokristallinem Silizium kommt es insbesondere an Korngrenzen zu einer Häufung von Defekten, die zur Entstehung von Barrieren beitragen und den Ladungsträgertransport limitieren.

Werden in kristallinem Silizium noch Beweglichkeiten für Elektronen von $1350 - 1500 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ und für Löcher von $450 - 510 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ gemessen [78, 112], bestätigen Transportmessungen eine wesentlich geringere Beweglichkeit der Ladungsträger in polykristallinem Silizium (Faktor 10 [113]). Die Ladungsträgerbeweglichkeiten in $\mu\text{c-Si}$ liegen nur im Bereich von $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Für polykristallines Silizium entwickelten unter anderem Seto [113], Orton und Powell [91] und Baccarani et al. [114] Modelle, die die experimentellen Ergebnisse weitgehend erklären können.

Angenommen werden hier Körner (mit einer mittleren Korngröße L), an deren Korngrenzen Defekte zur Ansammlung von freien Ladungsträgern führen. Abbildung 2.13 zeigt die Entwicklung der Barrieren mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration. So

2 Grundlagen

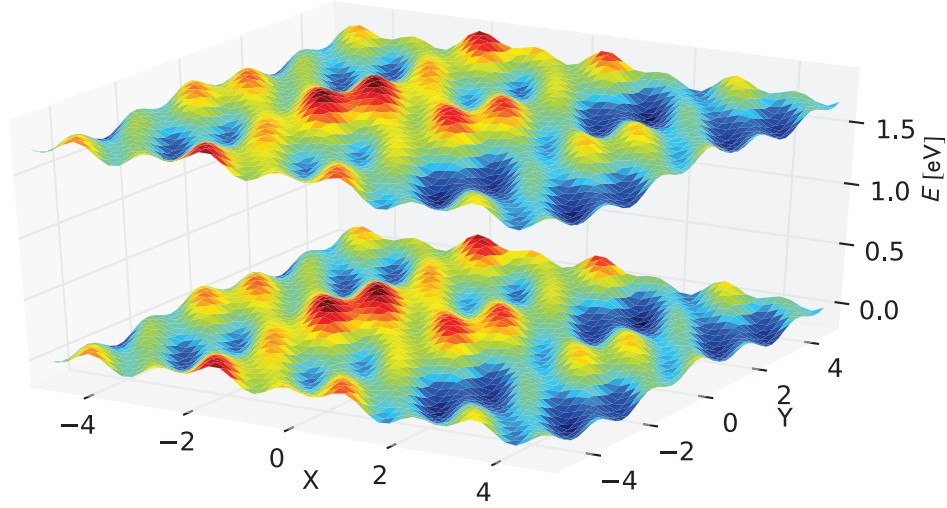


Abbildung 2.12: Zweidimensionale Skizze der elektronischen Bänder. Inhomogene Verteilung der Ladungen in amorphen Materialien führen zu Potentialfluktuationen an Valenz- und Leitungsband.

lange die Ladungsträgerkonzentration n unterhalb der Defektdichte liegt, steigt die Barrierenhöhe E_0 proportional zu n . Darüber hinaus können keine weiteren Defektzustände besetzt werden, die Verarmungszonen um die Barrieren und die Barrierenhöhen nehmen ab.

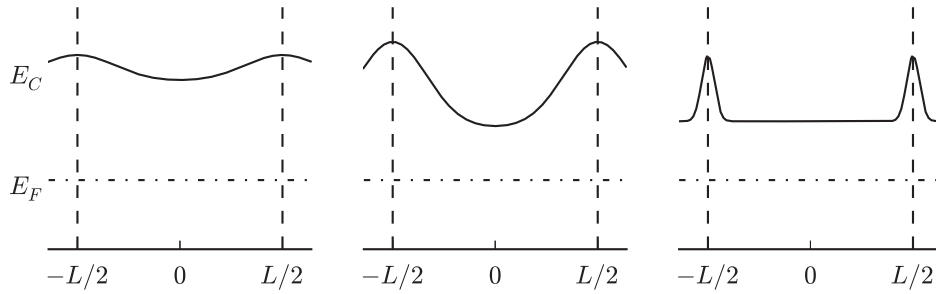


Abbildung 2.13: Barrierenmodell: Zunehmende Dotierung von links nach rechts (siehe auch [115]).

Seto [113] führte für Proben mit unterschiedlicher Dotierung Hall-Messungen durch und konnte bei einer Dotierkonzentration von ungefähr 10^{18} /cm^3 ein Minimum in der Ladungsträgerbeweglichkeit messen. Das Minimum wird auf die maximale Barrierenhöhe bei vollständig besetzten Defektzuständen zurückgeführt. Noch höhere Dotierung führte zu einem Anstieg der Beweglichkeiten durch geringere Barrierenhöhen.

2.2 Ladungsträgertransport in Halbleitern

Auch für $\mu\text{-Si}$ wurde das Barrierenmodell auf seine Gültigkeit hin überprüft [115]. Für kleine Temperaturintervalle stimmen die Messungen mit dem Modell überein.

Unter Berücksichtigung der Barrierenhöhen E_0 gilt für die aktivierte Hall-Beweglichkeit [115]:

$$\mu_H(T) = \mu_0 \exp(-E_0/k_B T). \quad (2.70)$$

Bei der Betrachtung von temperaturabhängigen Messungen, die große Intervalle einschließen, stellt man jedoch fest, dass die Kurve der Hall-Beweglichkeiten eine Krümmung aufweist [116–118].

Bronger [118] erklärt dieses Verhalten mit einem Modell von normalverteilten Barrieren (NDB). Statt von einer festen Barrierenhöhe geht man hier davon aus, dass die unterschiedlichen Transportpfade unterschiedlich hohe Barrieren aufweisen. Die Barrierenhöhen liegen normalverteilt um die durchschnittliche Höhe E_0 vor. Für die Beweglichkeit gilt daher bei parallelen Transportpfaden:

$$\mu(\beta) = \mu_0 \frac{\beta}{2\beta_0} \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{\beta\epsilon^2 - E_0}{\sqrt{2}\epsilon} \right) \right)^{-1} \cdot \exp \left(-\frac{\epsilon^2}{2} \beta^2 - E_0 \beta \right), \quad (2.71)$$

wobei $\beta = \frac{1}{k_B T}$ und $\beta_0 = \frac{1}{k_B T_0}$. Die Fehlerfunktion $\operatorname{erf}(x)$ kann im Falle von $T > T_0$ (kritische Temperatur) vereinfacht werden und bei der Auftragung der logarithmierten Beweglichkeit gegenüber der reziproken Temperatur wird stattdessen eine quadratische Anpassung durchgeführt.

Bei sehr hohen Dotierungen stößt allerdings auch das NDB-Modell an seine Grenzen. Eine Anpassung der experimentell bestimmten Hall-Beweglichkeit kann nicht mehr sinnvoll durchgeführt werden [118].

3 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden erst die unterschiedlichen Depositionsmethoden vorgestellt. Anschließend wird kurz auf die Implantation von zusätzlichen Defekten durch Elektronenbestrahlung und optische Charakterisierungsmethoden eingegangen. Abschließend werden die Apparaturen und der Ablauf zur Messung des Hall-Effekts und der Thermokraft erläutert.

3.1 Deposition

Zur Deposition von amorphen und mikrokristallinen Schichten stehen mehrere Verfahren zur Verfügung. Die beiden gebräuchlichsten Abscheidungsverfahren [119], die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD – englisch: Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) und die heißdraht-aktivierte chemische Gasphasenabscheidung (HWCVD – englisch: Hot Wire Chemical Vapor Deposition) werden im Folgenden kurz erläutert.

3.1.1 PECVD

Bei der plasmaunterstützten chemischen Gasphasenabscheidung wird Silan (SiH_4) in die Depositionskammer geleitet. Dabei kommt es durch die im elektrischen Feld beschleunigten Elektronen zur Zersetzung des Silans. Die Frequenz des Wechselfeldes liegt hierbei üblicherweise zwischen 10 und 150 MHz, aber auch niedrigere und höhere Frequenzen (ECR-PECVD) sind möglich. Die ionisierten Atome werden ebenfalls im Feld beschleunigt und nach einigen Stößen mit anderen Partikeln im Plasma werden die Ionen auf ein Substrat abgeschieden.

Während des Depositionsverfahrens kann die Substrattemperatur sehr niedrig gehalten werden. Die PECVD-Methode eignet sich daher auch für die Deposition auf sehr temperaturempfindliche Substrate, wie zum Beispiel Folien. Gleichzeitig begrenzen die relativ niedrigen Depositionstemperaturen jedoch auch die Temperaturintervalle, die zur Charakterisierung des Materials in dieser Arbeit gewählt werden können. Messungen oberhalb von 460 K können die Materialeigenschaften verändern und werden daher zur Analyse des Materials nicht durchgeführt.

Eine besondere Rolle beim Wachstum der Schichten kommt dem im Depositionsgas enthaltenen Wasserstoff zu: Bei der Abscheidung des Siliziums kann der Wasserstoff das Aufbrechen schwacher Bindungen und die Ersetzung durch stärkere Si-Si-Bindungen begünstigen und zu einer Zunahme der Ordnung führen. Um also das Wachstum mikrokristalliner Siliziumschichten zu erreichen, wird dem Silan (SiH_4) zusätzlich Wasserstoff

3 Experimentelle Methoden

Tabelle 3.1: Depositionsparameter der mit der PECVD-Methode hergestellten Si-Proben.

Depositionsparameter	Wert
Silankonzentration (SC)	2 – 8 %
Phosphindotierung	1 – 150 ppm
Anregungsfrequenz	95 MHz
Plasmaleistungsdichte	0,07 W/cm ²
Substrattemperatur	200 °C
Druck	40 Pa

(H₂) beigemischt. Die Silankonzentration SC berechnet sich aus den Anteilen von Silan und Wasserstoff im Depositionsgas:

$$SC = \frac{[\text{SiH}_4]}{[\text{SiH}_4] + [\text{H}_2]}. \quad (3.1)$$

Eine höhere Silankonzentration ($\hat{=}$ geringere Wasserstoffverdünnung) führt daher bei der Beibehaltung aller anderen Depositionsparameter, wie beispielsweise Druck und Substrattemperatur, zur Abscheidung von mikrokristallinem Material mit geringerem kristallinen Anteil bzw. zu komplett amorphen Schichten.

Bei gesputtertem bzw. aufgedampftem Silizium ohne Verwendung von Wasserstoff wurden nur geringe Dotiereffekte gefunden. Erst Chittick et al. [120] gelang die Deposition von hydrogenisiertem a-Si (a-Si:H), das eine wesentlich geringere Defektdichte aufweist und damit erst die Herstellung von n- und p-leitendem a-Si 1975 durch Spear und LeComber ermöglichte [121]. Hierbei reduziert der Wasserstoff die Zustände in der Bandlücke und damit auch die Anzahl der Rekombinationszentren. 1976 wurde von Carlson and Wronski erstmals eine p-i-n-Solarzelle mit einer Effizienz von 2,4 %, bestehend aus unterschiedlich dotierten a-Si-Schichten, hergestellt [122].

Bei den hier untersuchten Proben wurde ein zusätzliches Depositionsgas zur Dotierung der Schichten in die Kammer eingeleitet. Zur Abscheidung von n-dotiertem Silizium wurde für diese Proben Phosphin (PH₃) verwendet. Die auch in Tabelle 3.1 angegebene Phosphindotierung ($[\text{PH}_3]/([\text{PH}_3] + [\text{SiH}_4])$) bezieht sich dabei auf die Dotierung in der Gasphase. Für p-dotiertes Silizium kann beispielsweise Diboran (B₂H₆) eingesetzt werden. Die Einbau- und Dotiereffizienz ist dabei von dem deponierten Material abhängig.

In Tabelle 3.1 sind die Depositionsparameter der Proben des Abschnitts 4.1.1 wiedergegeben. Weitere Angaben zur Herstellung dieser Schichten sind in [123] und [43] zu finden. Um ein Abplatzen der über 1 µm dicken Schichten zu vermeiden wurden 0,4 mm dicke Quarzsubstrate mit rauer Oberfläche gewählt.

3.1.2 HWCVD

Im industriellen Maßstab werden bis heute noch keine Solarzellen mit der HWCVD-Methode hergestellt. Dieses Verfahren könnte jedoch in Zukunft an Bedeutung gewin-

3.1 Deposition

Tabelle 3.2: Depositionsparameter der mit der HWCVD-Methode hergestellten Si-Proben.

Depositionsparameter	Wert
Wasserstoffverdünnung	37 – 77 sccm
Diborankonzentration	0,5 – 4 %
Filamenttemperatur	1700 °C
Substrattemperatur	200 °C
Druck	5 Pa

Tabelle 3.3: Depositionsparameter der mit der HWCVD-Methode hergestellten SiC-Proben.

Depositionsparameter	Wert
Monomethylsilankonzentration (MMS)	0,15 – 0,60 %
Trimethylaluminiumkonzentration (TMAI)	0 – 2 %
Filamenttemperatur	2000 – 2100 °C
Substrattemperatur	200 – 400 °C
Druck	5 Pa

nen, da prinzipiell hohe Abscheideraten bei der HWCVD von mikrokristallinem Silizium erreicht werden können [124, 125].

Die HWCVD-Methode unterscheidet sich dabei grundlegend von der PECVD-Methode, da bei der HWCVD-Methode keine beschleunigten Elektronen oder Ionen beteiligt sind. Stattdessen findet die Zersetzung des Silans bei $\mu\text{c-Si}$ bzw. des Monomethylsilans (MMS) bei $\mu\text{c-SiC}$ bei dieser Methode an den Heißdrähten statt, die üblicherweise aus Tantal oder Wolfram bestehen. Ein Plasma, wie bei der PECVD-Methode, wird nicht benötigt. Auch hier spielt die Veränderung der Silankonzentration eine entscheidende Rolle bei dem Wachstum des Materials. Struktur und Homogenität der so deponierten Proben können dabei von Struktur und Homogenität von PECVD-Proben abweichen.

Im Allgemeinen ist eine solche CVD-Anlage wesentlich einfacher aufgebaut [126, 127]. Die Deposition findet jedoch bei ähnlich geringen Temperaturen statt und auch die erzielten Effizienzen sind durchaus mit denen der durch das PECVD-Verfahren hergestellten Solarzellen vergleichbar [128, 129].

Die Deposition von mikrokristallinem Siliziumkarbid konnte mit der HWCVD-Methode bereits durchgeführt werden [130]. Durch Beimischung von Trimethylaluminium (TMAI) konnte außerdem p-dotiertes SiC hergestellt werden [15].

Auch bei dieser Depositionsmethode beziehen sich die angegebenen Dotierungen lediglich auf die Gasphase und geben keine Auskunft über die zum Ladungsträgertransport zur Verfügung stehenden Ladungsträger im abgeschiedenen Material, die auch von anderen Depositionsparametern abhängig sind.

3.2 Raman-Spektroskopie

Zur Bestimmung des kristallinen Volumenanteils der $\mu\text{c-Si}$ -Proben wurden Raman-Messungen durchgeführt. Um das Material anzuregen, stehen zwei verschiedene Laser mit Wellenlängen von 488 nm und 647 nm zur Verfügung. Die Eindringtiefe des blauen Lasers ist, aufgrund der stärkeren Absorption des Lichts dieser Wellenlänge in Silizium, kleiner. Je nach Material und Schichtdicke unterscheidet sich also auch das Einsatzgebiet des entsprechenden Lasers. Außerdem kann bei Untersuchung mit beiden Lasern auf die Homogenität der Probe geschlossen werden.

Aus dem Raman-Spektrum kann gemäß folgender Gleichung der kristalline Anteil X_C^{RS} berechnet werden [131]:

$$X_C^{RS} = \frac{I_C}{I_C + I_A}. \quad (3.2)$$

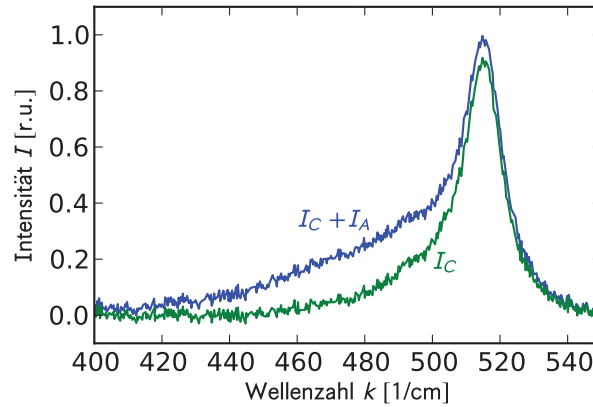


Abbildung 3.1: Raman-Spektrum einer $\mu\text{c-Si}$ -Probe: Kristalliner Anteil I_C und Gesamtspektrum $I_C + I_A$.

Hierbei wird zur Berechnung der Intensität von amorpher und kristalliner Phase I_A und I_C eine Anpassung mit einem amorphen Referenzspektrum durchgeführt. In Abbildung 3.1 ist der kristalline Anteil I_C und die Summe aus kristallinem und amorphem Anteil $I_C + I_A$ dargestellt.

Zum genaueren Verständnis der Raman-Spektroskopie wird auf die Literatur [132,133] verwiesen. Weitere Untersuchungen zur Mikrostruktur und dem Wachstum von $\mu\text{c-Si}$ mittels Raman-Spektroskopie, Röntgenbeugung und Transmissionselektronenmikroskopie wurden von Houben durchgeführt [134].

3.3 Röntgenbeugung

Die Röntgenbeugung (XRD) ermöglicht die strukturelle Untersuchung von Festkörpern, insbesondere Kristallen. Bei der Untersuchung von $\mu\text{-Si}$ -Schichten kann die Größe der Kristallite bestimmt werden. Analog zur Raman-Spektroskopie ist die Ermittlung des kristallinen Volumenanteils X_C^{XRD} möglich. Im Allgemeinen stimmt der durch Raman-Spektroskopie und XRD bestimmte kristalline Anteil allerdings nicht unbedingt überein.

Bei den für diese Arbeit untersuchten Proben wurde eine Kupferanode als Röntgenquelle verwendet. Die Wellenlänge λ der K_α -Strahlung beträgt 154 pm.

Aufgrund der großen Eindringtiefe wird der Röntgenstrahl zur Untersuchung dünner Schichten unter flachem Winkel θ auf die Probe gerichtet. Bei der winkelabhängigen Messung der Intensität des gebeugten Strahls erhält man für kristalline Bereiche Maxima mit kleiner Halbwertsbreite wenn die Bragg-Bedingung

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (3.3)$$

erfüllt ist. Aus dem Netzebenenabstand d kann über folgende Gleichung der Gitterparameter a bestimmt werden:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}. \quad (3.4)$$

Strukturelle Veränderungen, beispielsweise durch sehr starke Dotierung, können durch die Bestimmung des Gitterparameters a nachgewiesen werden.

3.4 Probenpräparation

Für die Untersuchung mit den nachfolgend beschriebenen Charakterisierungsmethoden, Hall-Effekt und Thermokraft, ist die Strukturierung der Proben notwendig. Für die hier untersuchten Proben wurde eine 4- oder 6-Punkt-Geometrie gewählt. Die 6-Punkt-Geometrie hat Vorteile, falls bei der Probenpräparation Teile des Hall-Barrens oder der Kontakte beschädigt werden. In diesem Fall können die anderen, gleichwertigen Seitenkontakte verwendet werden. Außerdem kann bei Kontaktierung aller vier Kontaktpads während einer Messung bei Problemen auf die anderen zwei Seitenkontakte zurückgegriffen werden. Die Maße der Proben sind Tabelle 3.4 zu entnehmen.

3.4.1 Strukturierung

Um die Fehler, besonders während einer Hall-Messung zu minimieren, ist die exakte Positionierung von Hall-Barren und die der aufgedampften Kontakte nötig. Zur Präparation der Proben wurden zwei verschiedene Verfahren eingesetzt:

1. **Lift-Off-Prozess unter Reinraumbedingungen:** Für den photolithographischen Prozess wird die Maske *Hall 2004* [118] benötigt. Nach Auftragen des Photolacks wird die Probe unter Verwendung der Hall-Barren Maske mit UV-Licht

3 Experimentelle Methoden

Tabelle 3.4: Geometrie der untersuchten Proben

Länge l [mm]	Breite w [mm]	Kontaktbreite [mm]
6,0	1,9	1,0
6,0	3,0	1,0

bestrahlt und anschließend entwickelt [135]. Im nächsten Schritt findet das reaktive Ionenätzen (RIE) statt. Auf den verbliebenen Barren aus $\mu\text{c-Si}$ wird erneut Photolack aufgetragen und mit Hilfe einer weiteren Maske wird an der Stelle, an der sich später die Kontakte befinden, durch eine weitere Entwicklung der Lack zerstört. Nach der Aufdampfung von 200 nm Chrom wird der Lack mit Aceton entfernt, so dass eine Chromschicht nur an den ausgewählten Stellen verbleibt.

2. **Laserstrukturierung:** Das Entfernen des Siliziums außerhalb der Hall-Barren Struktur ist auch mittels eines Lasers möglich. Der komplette Prozess dauert nur ca. 20 min pro Probe und ist damit wesentlich weniger aufwendig als die Präparation im Reinraum. Die Kanten sind etwas rauer, dies hat jedoch kaum Auswirkungen auf die Charakterisierung des Materials. Alternativ zum Aufdampfen der Kontakte im Reinraum besteht auch die Möglichkeit, die Kontakte durch eine Maske direkt auf die vorgesehenen Stellen auf der Probe zu deponieren. Im Allgemeinen sind die Offsetspannungen bei Hall-Messungen größer, da eine exakte Positionierung schwierig ist.

3.4.2 Schichtdickenbestimmung

Zur Bestimmung der Leitfähigkeit aus dem gemessenen Widerstand der Probe ist die genaue Geometrie der Schicht zu ermitteln. Für die Schichtdickenmessungen wurde ein Oberflächen-Profilometer *Veeco Dektak 6M* eingesetzt.

Bei sehr dicken Proben ($> 1 \mu\text{m}$) wird im Allgemeinen ein raues Substrat verwendet, um ein Abplatzen der Schicht zu verhindern. Aufgrund der Rauigkeit ist eine Schichtdickenbestimmung mit solchen Substraten schwierig. Für die Dektak-Messung wird daher auf ein kodeponiertes Probenstück auf glattem Substrat zurückgegriffen. Bei diesem handelt es sich um ein *Corning*-Substrat, auf dem sich zur besseren Haftung eine dünne TCO-Schicht befindet. Aufgrund der hohen Leitfähigkeit des TCOs ist dieses Probenstück nicht für die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften des deponierten Siliziums geeignet. Leichte Differenzen in der Schichtdicke der beiden Substrate können aufgrund der unterschiedlichen Positionen der beiden Substrate während der Deposition auftreten. Im Allgemeinen sind die Abweichungen relativ zur Gesamtdicke gering, so dass sie für die weitere Charakterisierung nicht berücksichtigt werden.

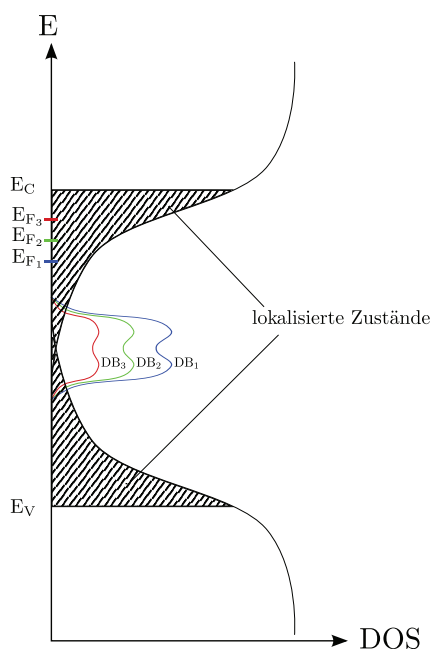


Abbildung 3.2: Skizze der Zustandsdichte eines n-dotierten mikrokristallinen Halbleiters: Die Energie ist gegen die Zustandsdichte aufgetragen. Zwischen den Beweglichkeitskanten E_V und E_C befinden sich lokalisierte Zustände. Schematisch dargestellt ist die Abnahme von „Dangling Bond“-Defekten durch thermische Ausheilung. Gleichzeitig steigt mit jedem Temperschritt die Lage der Fermi-Energie.

3.5 Defektimplantation

Zur Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von a-/ μ c-Si hat sich die Implantation von zusätzlichen Defekten als sehr nützlich erwiesen. Möglich ist dies unter anderem durch Bestrahlung der Proben mit hochenergetischen Elektronen. Hierbei entstehen tiefe Defekte und Rekombinationszentren. Durch mehrmaliges Aufheizen („Tempern“) kann der ursprüngliche Zustand, nach der Deposition der Schicht, schrittweise wieder erreicht werden [136–140]. Auch lichtinduzierte Degradation der Schichten, auch bekannt als *Staebler-Wronski-Effekt* (SWE) [13, 141], kann insbesondere bei a-Si zum Anstieg der Defektdichte führen. μ c-Si-Schichten unterliegen keiner starken lichtinduzierten Degradation.

Mit Hilfe der Defektimplantation durch Elektronen ist es also möglich, mit nur einer Probe den Einfluss des Fermi-Levels auf die elektronischen Eigenschaften zu untersuchen. Prinzipiell kann dies auch durch mehrere Proben bei unterschiedlicher Dotierung erreicht werden. Jedoch können bereits geringe Unterschiede während der Deposition zu starken Variationen in den Materialeigenschaften führen. Insbesondere bei inhomogenen Materialien, wie beispielsweise μ c-Si, ist eine strukturelle Veränderung des Materials sehr wahrscheinlich.

Zur Implantation von Defekten wurden einige der in dieser Arbeit untersuchten Proben bei 100 K [142] mit Elektronen einer Energie von ungefähr 2 MeV bestrahlt [143]. Die Dosis betrug ungefähr $3 \cdot 10^{17}$ bis $3 \cdot 10^{18}$ /cm². Aufgrund der großen Eindringtiefe der Elektronen wird von einer homogenen Verteilung der zusätzlichen Defekte ausgegangen.

3 Experimentelle Methoden

Der Effekt auf das Fermi-Niveau wird in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt. Hierbei sind Energie und Zustandsdichte für $\mu\text{-Si}$ gegeneinander aufgetragen. Da es sich um einen n-Typ Halbleiter handelt, befindet sich das Fermi-Niveau oberhalb der Bandmitte. Nach der Elektronenbestrahlung erreicht die Defektdichte (Dangling Bonds) in der Mitte des Bandes ihr Maximum. Der Abstand des Fermi-Niveaus zur Bandmitte ist kleiner als vor der Bestrahlung. Mit jedem Tempersschritt sinkt die Anzahl der Defekte und gleichzeitig steigt das Fermi-Niveau, da Ladungsträger, die vorher durch die Defekte gebunden waren, als freie Ladungsträger zur Verfügung stehen. Die Ladungsträgerkonzentration der Probe steigt also mit jedem Tempersschritt.

Beachtet werden muss, dass bei den Messungen die Temperatur des jeweiligen Tempersschritts nicht überschritten werden sollte. Zu hohe Temperaturen während der Messung können zum weiteren Ausheilen von Defekten führen. Soll die Lage des Fermi-Niveaus zwischen den Messungen konstant gehalten werden, ist eine Lagerung der elektronenbestrahlten Proben in flüssigem Stickstoff sinnvoll. Außerdem wird versucht, die Zeit zwischen Ein- und Ausbau in Thermokraft- und Hall-Apparatur zu minimieren.

Leichte strukturelle Veränderungen des Materials und möglicherweise des kristallinen Volumenanteils durch Elektronenbestrahlung sind nicht ausgeschlossen.

3.6 Hall-Messungen

Die Beweglichkeit der Ladungsträger in den zu untersuchenden Materialien kann mit Hilfe des Hall-Effekts bestimmt werden. Der hierfür zur Verfügung stehende Aufbau ermöglicht auch die Untersuchung von sehr hochohmigen Proben.

3.6.1 Aufbau

Die Hauptbestandteile der Apparatur sind Kryostat mit eingebauter Probe, Magnetfeldspulen und Spannungsquelle. Das Magnetfeld steht, wie in Abbildung 3.3 zu sehen, senkrecht zur Probenoberfläche. Die Probe im Kryostaten befindet sich im Hochvakuum. Heizer innerhalb des Kryostaten ermöglichen die Temperaturregelung durch den *Oxford-Temperatur-Controller ITC-4*. Bei Messungen unterhalb der Raumtemperatur können außerdem Stickstoff oder Helium zur Kühlung verwendet werden. Für unsere Proben war die Kühlung mit Stickstoff ausreichend, da die Beweglichkeit und Leitfähigkeit bei Stickstofftemperatur bereits sehr gering waren. Besonders bei amorphen Proben sind Hall-Messungen dann schwierig.

Das für den Elektromagneten als Stromquelle dienende bipolare Netzteil *Bruker Power Supply BSMDS BIP 1* ermöglicht eine Richtungsänderung der magnetischen Flussdichte um 180° durch Umkehrung der elektrischen Stromrichtung. Die Steuerung des Netzteils erfolgt über die *Bruker Steuereinheit B-EC1*. Mit Hilfe von Polschuhen wird das Magnetfeld auf die Probe fokussiert, und die magnetische Flussdichte auf der Probe beträgt ca. 1,8 T.

Die Basis- und Seitenkontakte werden durch sehr dünne Golddrähte mit Ausgängen an dem Kryostaten verbunden. Zwischen den Basiskontakten wird, je nach Probenwi-

derstand, eine Spannung von maximal 100 V angelegt. Um sehr große Stromflüsse zu vermeiden, wird bei niederohmigen Proben die Potentialdifferenz verringert.

Als Spannungsquelle steht ein *Keithley 6217 Electrometer* zur Verfügung, das gleichzeitig auch zur Bestimmung der Stromstärke zwischen den Basiskontakten verwendet wird. Durch den Einsatz des Elektrometers mit einem Innenwiderstand von $200\text{ T}\Omega$ sind auch Messungen an hochohmigen Proben ($\approx 1\text{ T}\Omega$) möglich. Stromstärken kleiner als 10 nA [144] können zuverlässig bestimmt werden.

Um Leckströme zu vermeiden und die Genauigkeit der Messung weiter zu steigern, werden die Spannungen zwischen jeweils einem Seitenkontakt und dem bei 0 V liegenden Basiskontakt mit zwei *Keithley 617* gemessen. Außerdem werden, unter anderem zur Verringerung der Kapazität, Triaxialkabel und die *Guard*-Technik eingesetzt. *Guarding* verringert die RC-Zeiten erheblich ($< 5\text{ s}$) und ermöglicht so erst die Messung von sehr hochohmigen Proben. Die Differenz der beiden Spannungen wird von einem *Keithley 2000* ausgelesen. Hierbei ist zu beachten, dass die gemessene Spannung die Summe aus Hall-Spannung U_H und Offset-Spannung U_{offset} ist.

Zur weiteren Auswertung wird die Stromstärke, die Differenzspannung zwischen den Seitenkontakten und die Temperatur im Kryostaten an einen PC weitergeleitet. Die Steuerung der Messung erledigt ein *LabVIEW*-Programm. Für weitere Informationen zum Messprogramm wird auf [118] verwiesen.

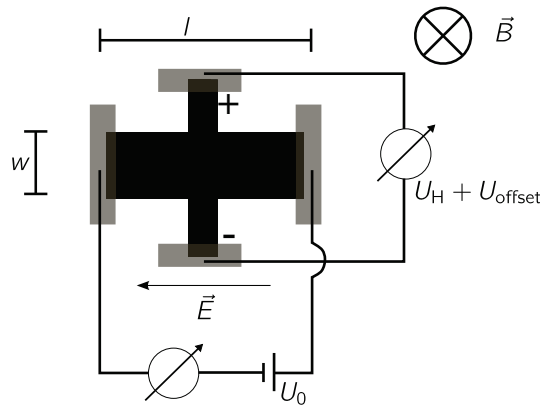


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Hall-Aufbaus. (Hierbei wurden einige Messinstrumente zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet.)

Van-der-Pauw-Messmodus

Bei unstrukturierten Proben kann der Messaufbau auch für Van-der-Pauw-Messungen genutzt werden [145, 146]. Die genauen Abmessungen der Probe sind zur Bestimmung der Leitfähigkeit in diesem Messmodus nicht relevant. Um schnelles Schalten der verschiedenen Kontakte zu ermöglichen, wird hierfür ein *Keithley 705* Scanner eingesetzt.

3 Experimentelle Methoden

Diese Methode eignet sich jedoch nur zum schnellen Überprüfen der elektronischen Eigenschaften. Bei Proben mit sehr geringer Beweglichkeit und Leitfähigkeit sollte eine Strukturierung (siehe Abschnitt 3.4.1) der Probe erfolgen.

Lock-In-Messmethode

Die Verwendung des Lock-In-Verstärkers *Stanford Research Systems SR830* ermöglicht auch Wechselstrommessungen. Das Rauschen des Signals kann so weiter verringert werden. Für die Messung des Stroms wird ein *Keithley 195A* verwendet. Zu beachten ist jedoch, dass die Maximalspannung des Lock-In-Verstärkers bei 5 V liegt. Die Ausgangsspannung kann bei hochohmigen Proben aber mit zusätzlichen Verstärkern erhöht werden.

3.6.2 Ablauf der Messung

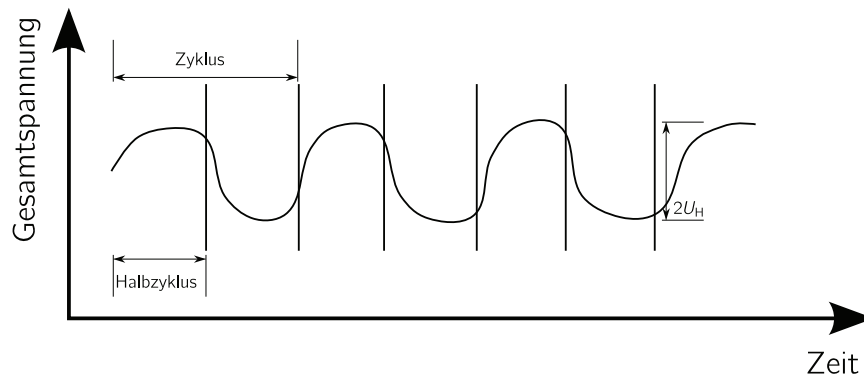


Abbildung 3.4: Zeitlicher Verlauf der gemessenen Gesamtspannung.

Wie im letzten Abschnitt bereits erwähnt, beinhaltet die gemessene Spannung zwischen den Seitenkontakten auch eine Offsetspannung. Durch Drehung des Magnetfeldes findet jedoch nur eine Variation der Hall-Spannung statt. Um U_H also zu extrahieren, wird die Messung in Zyklen und Halbzyklen aufgeteilt. Nach jedem Halbzyklus ändert sich die Richtung der Magnetfeldlinien um 180° . Die Länge eines Halbzyklus sollte so gewählt sein, dass die gemessene Spannung konstant bleibt. Für die Stabilisierung des Magnetfeldes ist von mindestens 10 s auszugehen. Bei Proben mit sehr geringer Beweglichkeit ist auch die Stabilisierung des Feldes zwischen den Seitenkontakten mit einigen Sekunden zu berücksichtigen. Zusätzlich wird die Anzahl der Messungen pro Halbzyklus eingestellt, hier wurden zwischen 200 und 500 Messungen pro Halbzyklus gewählt. Die Anzahl der Zyklen richtet sich nach der Qualität des Signals. Für Proben mit hoher Beweglichkeit reichen einige wenige Zyklen, besonders bei amorphen Proben sind Messungen über viele Stunden notwendig. Wie in Abbildung 3.4 zu erkennen, ergibt

sich dann die Hall-Spannung U_H aus der Hälfte der Differenz zwischen Minimum und Maximum der gemessenen Gesamtspannung.

3.7 Thermokraftmessungen

Die Thermokraftmessapparatur wurde für Thermokraft- und Leitfähigkeitsmessungen verwendet. Für die elektrischen Messungen wurden die Geräte so ausgewählt, dass auch hochohmige Proben ($> 10^{10} \Omega$) bei Temperaturen bis 220 K noch untersucht werden können. Der zur Spannungsmessung notwendige sehr geringe Strom begrenzt jedoch den maximal noch tolerierbaren Widerstand der Probe.

3.7.1 Aufbau

Der Messaufbau besteht aus einem Kryostaten mit zwei Kühlfingern, die mittels flüssigen Stickstoffs gekühlt werden können. Die Temperatur an den Enden der Kühlfinger kann durch Thermoelemente gemessen werden und mit unabhängigen Heizern geregelt werden. Die thermische Isolierung des Kryostaten erlaubt dabei Messungen bis 220 K. Unterhalb dieser Temperatur dauert das Einstellen der Temperaturen sehr lange und das mehrmalige Auffüllen des Stickstoffvorrates ist notwendig. Die Messungen finden unter Hochvakuumbedingungen ($\approx 10^{-6}$ mbar) statt.

Zwischen den in Abbildung 3.5 skizzierten Heizern wird eine Saphirscheibe mit den Maßen $1 \times 15 \times 25$ mm eingesetzt. Auf das thermisch gut leitende Saphirglas wird die Probe mit Leitsilber aufgeklebt. Die besten Resultate werden erzielt, wenn Saphir auch als Substrat für die Proben gewählt wird. Für thermisch schlechter leitendes Material nimmt die Temperaturdifferenz zwischen den Kontakten ab.

Die Thermoelemente, die ebenfalls mittels Leitsilber auf die Kontakte geklebt werden, erfüllen gleich zwei Aufgaben: Die Temperaturen können direkt auf der Probe gemessen werden und gleichzeitig werden die Zuleitungen aus den jeweils gleichen Materialien für die Spannungsmessung verwendet. Die Thermoelemente bestehen aus Nickel-Chrom und Konstantan und sind ungefähr $50 \mu\text{m}$ dick. Beide Materialien werden mit Hilfe des Laserschweißverfahrens miteinander verbunden. Der Vorteil dieses Verfahrens gegenüber der mechanischen Verbindung des Nickel-Chrom und Konstantan-Materials liegt vor allem in der Verringerung von Messfehlern, insbesondere bei der Bestimmung der Temperatur auf den Kontakten der Probe. Alle Zuleitungen sind an eine Relaisbox angeschlossen, so dass innerhalb weniger Sekunden zwischen Temperatur- und Spannungsmessung geschaltet werden kann und gleichzeitig der Einfluss externer elektromagnetischer Felder auf die empfindliche Apparatur minimiert wird.

Zur Spannungsmessung steht ein *Keithley 617* Elektrometer zur Verfügung. Im Gegensatz zu herkömmlichen Voltmetern ist der für die Spannungsmessung benötigte Strom mit 5 fA sehr gering. Da die hier untersuchten Proben jedoch teilweise extrem hohe Probenwiderstände ($\approx 10^{12} \Omega$) aufweisen, bauen sich zusätzliche Potentialdifferenzen auf, die die Thermokraftmessung verfälschen können (siehe Abschnitt 3.7.3).

3 Experimentelle Methoden

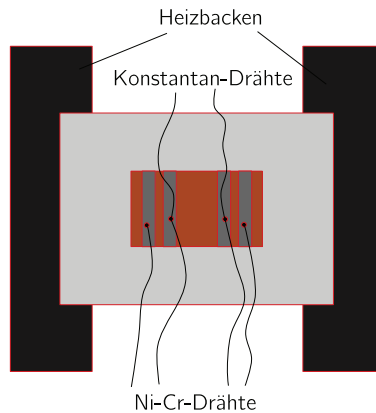


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau der Thermokraftapparatur. Zu erkennen sind links und rechts die Heizbacken, zwischen denen eine Saphirscheibe befestigt ist. Ni-Cr-Konstantan-Thermoelemente, die auf den inneren Kontakten mit Leitsilber befestigt sind, ermöglichen die Messung der Thermospannung und Leitfähigkeit. Für Vierletermessungen werden zusätzliche Drähte auf den äußeren Kontakten befestigt.

3.7.2 Wärmeleitung

Nicht nur die elektronische Kontaktierung, sondern auch die thermische Kontaktierung der Probe ist für eine Thermokraftmessung entscheidend.

Hierzu wurden verschiedene thermische Kontaktierungen der Probe untersucht. Es hat sich herausgestellt, dass die Kontaktierung auch in Abhängigkeit von Substratmaterial und Probendicke gewählt werden sollte.

Bei thermisch nur gering leitfähigen Substraten ist die flächige Kontaktierung mit Leitsilber notwendig, da anderenfalls nur ein geringer Wärmestrom durch die Probe fließt. Bei anderen thermisch leitfähigeren Proben ist oft die thermische Kontaktierung direkt unter den Kontakten der Proben ausreichend.

Schlechte thermische Kontaktierung kann zur lokalen Wärmeabstrahlung an einem der Kontakte führen. Da kein gleichmäßiger Temperaturgradient mehr vorhanden ist, kann in diesem Fall keine sinnvolle Messung durchgeführt werden.

Zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten besonders geeignet sind Saphirsubstrate. Diese weisen einen im Vergleich mit *Corning*-Glassubstraten hohen Wärmeleitungskoeffizienten von ungefähr 40 W/mK (statt nur ≈ 1 W/mK) auf [147, 148]. Die Deposition von $\mu\text{-Si}$ hat sich auf solchen Saphirsubstraten jedoch als besonders schwierig erwiesen. In den meisten Fällen sind die Schichten nur wenige Stunden nach der Deposition abgeplatzt.

3.7.3 Bestimmung der Thermokraft

Um zu vermeiden, dass kleine Offsetspannungen die Bestimmung der Thermokraft beeinflussen, werden mehrere Thermospannungsmessungen bei verschiedenen Temperaturdifferenzen ΔT durchgeführt. Für kleine ΔT gilt außerdem:

$$S = \frac{\Delta U}{\Delta T}. \quad (3.5)$$

Im Allgemeinen ist die Aufnahme von drei Messpunkten zur Bestimmung der Steigung aus der linearen Regression ausreichend, die Majoritätsladungsträger sind eindeutig durch das Vorzeichen der Steigung bestimmt. Im Gegensatz zum Hall-Effekt ist das Vorzeichen unabhängig von der Kristallinität der Probe.

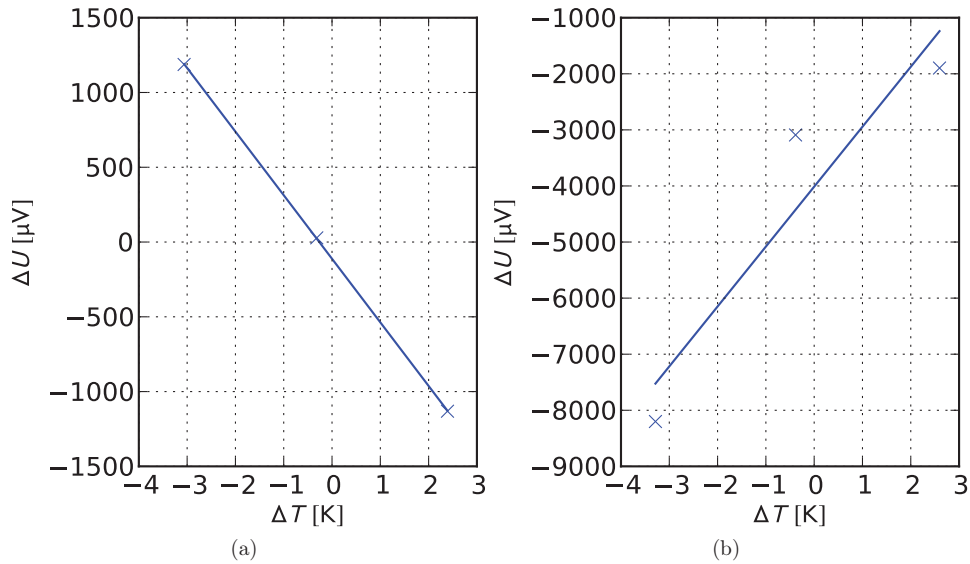


Abbildung 3.6: Thermospannungen aufgetragen gegen die Temperaturdifferenzen für n- und p-Typ-Halbleiter. Abbildung (a) zeigt drei Messpunkte der Thermospannung aufgetragen über die Temperaturdifferenz exemplarisch für einen n-Typ-Halbleiter. Mit Hilfe einer linearen Regression kann die Steigung durch die Messpunkte bestimmt werden, also die Thermokraft. Nach Abzug der Thermokraft der Messdrähte kann aus der Steigung die Thermokraft der Probe bestimmt werden. Abbildung (b) zeigt einen p-Typ-Halbleiter. Zu erkennen ist die Offsetspannung, die einen großen Fehler in der linearen Anpassung zur Folge hat.

Abbildung 3.6a zeigt diese drei Messungen für n-dotiertes $\mu\text{c-Si}$. Hierbei wurden an den Heizbacken die Temperaturdifferenzen $-15, 0$, und 15 K eingestellt. Da die Proben im

3 Experimentelle Methoden

Allgemeinen nicht die Länge von 25 mm (der unterliegenden Saphirscheibe) aufweisen, ist die Temperaturdifferenz auf den Probenkontakten wesentlich geringer als zwischen den Heizern. Nach der Spannungsmessung ohne Temperaturdifferenz zwischen den Heizern findet eine Leitfähigkeitsmessung statt.

In Abbildung 3.6b sind drei Messpunkte für einen p-Typ-Halbleiter eingezeichnet. In diesem Fall handelt es sich um mit Aluminium dotiertes mikrokristallines Siliziumkarbid. Die Offsetspannungen von mehreren mV, die durch die Hochohmigkeit der Probe verursacht werden, sind gut zu erkennen. Deutlich zu sehen ist die starke Abweichung von dem erwarteten linearen Zusammenhang. Zwei Ursachen sind für dieses Verhalten verantwortlich:

- Die Leitfähigkeitsmessung nach der zweiten Spannungsmessung führt bei hochohmigen Proben zu einer Aufladung der Schicht. Dies verfälscht die dritte Spannungsmessung einer Messreihe. In diesem Fall sollte auf die Leitfähigkeitsmessung während der Messreihe verzichtet werden. Die Leitfähigkeitsmessung wird erst nach der dritten Spannungsmessung und einer Regelung der Heizbacken auf 0 K Temperaturdifferenz nachgeholt. Dies führt zu wesentlich längeren Messdauern, ist jedoch nur bei sehr hochohmigen Proben notwendig.
- Bei noch wesentlich höheren Offsetspannungen als in Abbildung 3.6b dargestellt, können außerdem sehr geringe Widerstandsunterschiede bei verschiedenen Temperaturdifferenzen an den Kontakten zu extrem hohen Spannungsdifferenzen führen. Die Widerstände bei positiver und negativer Temperaturdifferenz müssen, je nach Inhomogenität des Materials, nicht zwangsläufig gleich sein. Die zusätzlichen Offsetspannungen sind dann ebenfalls unterschiedlich und eine sinnvolle Bestimmung der Thermokraft ist nicht mehr möglich. Bei niederohmigen Proben fällt diese geringe Abweichung der Widerstände nicht ins Gewicht.

Teilweise wurden auch Temperaturdifferenzen von bis zu 3 K bei gleichen Temperaturen an den Heizbacken beobachtet. Dies tritt häufig bei Proben mit schlechter Wärmeleitfähigkeit auf. Vermutlich ist der Wärmestrom durch die Probe aufgrund von hohen thermischen Widerständen sehr gering. Auch hier ergeben sich meist große Fehler bei der Bestimmung der Steigung durch lineare Regression. In diesem Fall ist das erneute Aufkleben der Probe auf die Saphirscheibe ratsam.

Für die absolute Grenze der Messbarkeit ist nicht die Leitfähigkeit, sondern der Gesamtwiderstand der Probe entscheidend. Wenn mit einer maximalen Offsetspannung von 1 mV kalkuliert wird, beträgt der Widerstand bei einem für die Spannungsmessung notwendigen Strom von 5 fA ungefähr 200 G Ω .

Um die absolute Thermokraft der Probe zu erhalten, muss außerdem noch der Anteil der Thermokraft der Nickel-Chrom-Drähte, der bei ca. 20 μ V/K liegt, berücksichtigt werden.

3.7.4 Bestimmung der Leitfähigkeit

Zur Berechnung der Leitfähigkeit aus dem Widerstand sind Angaben über die Schichtdicke notwendig. Bei Bedarf sind auch Vierleitermessungen mit der Thermokraftap-

3.7 Thermokraftmessungen

paratur möglich. Dies wird notwendig, falls der Widerstand der Probe ungefähr der Größenordnung des Kabelwiderstandes entspricht. Mit Hilfe von Kupferkabeln wird ein Stromfluss durch zusätzliche Kontakte im Abstand von ungefähr 5 mm von den inneren Kontakten ermöglicht. Hierbei steht ein *Keithley 220* als Stromquelle zur Verfügung. Die Spannungsmessung erfolgt weiterhin über die inneren Kontakte, in dieser Konfiguration jedoch stromlos. Bei hochohmigen Proben wird der Widerstand über die für die Thermokraftmessung benötigten Ni-Cr-Drähte gemessen, zusätzliche Kontakte sind nicht notwendig.

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die elektronischen Eigenschaften von mikrokristallinen Halbleitern untersucht. Hierzu wurden Thermokraft-, Leitfähigkeits- und Hall-Messungen an mikrokristallinem Silizium und mikrokristallinem Siliziumkarbid durchgeführt und die Ergebnisse diskutiert.

Der erste Abschnitt befasst sich mit n-dotiertem mikrokristallinem Silizium. Durch Änderung der Depositionsparameter soll eine systematische Untersuchung der Zustandsdichte und des Leitungsbandes durchgeführt werden. Zusätzlich stehen elektronenbestrahlte Proben zur Verfügung, mit Hilfe derer eine kontinuierliche Verschiebung des Fermi-Niveaus über einen bestimmten Energiebereich möglich ist. Diese Methode erlaubt die Untersuchung der Zustandsdichte mit ein und derselben Probe und wird dadurch nicht von leicht abweichenden Depositionsparametern bei einer Serie von Proben mit unterschiedlichen Dotierungen beeinflusst.

Anschließend werden Hall- und Thermokraftergebnisse von stark p-dotiertem $\mu\text{-Si}$ diskutiert. Auch hier wird der Einfluss der Depositionsparameter auf die Zustandsdichte untersucht.

Im letzten Teil dieses Kapitels sollen Gemeinsamkeiten und Unterschiede der elektronischen Eigenschaften zwischen mikrokristallinem Silizium und Siliziumkarbid dargestellt werden. Bei $\mu\text{-SiC}$ -Proben, die einen nur schwer auswertbaren Hall-Effekt zeigen, sollen Thermokraftmessungen Abschätzungen zu Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit liefern.

Anmerkungen zur Visualisierung der Messergebnisse

Zur besseren Verdeutlichung der physikalischen Zusammenhänge wird in den meisten Fällen für temperaturabhängige Größen die Arrhenius-Darstellung gewählt. Durch die Auftragung von beispielsweise der logarithmierten Leitfähigkeit gegen die reziproke Temperatur kann ein exponentieller Zusammenhang – falls vorhanden – leicht nachgewiesen werden. In diesem Fall wäre eine Gerade im Diagramm zu erkennen. Die Steigung der Geraden entspricht dabei der Aktivierungsenergie.

Der Referenzpunkt bei einer Temperatur von 300 K („Raumtemperatur“) ist mit einer gepunkteten Linie in den Diagrammen, unabhängig von der gewählten Auftragung, markiert. Bei der Auftragung gegen andere Parameter (wie beispielsweise der Kristallinität) dient der Wert der Messgröße bei 300 K außerdem als Ausgangspunkt. Falls kein Messwert bei dieser Temperatur vorhanden ist, wird der Wert aus einer linearen oder quadratischen Anpassung der Messwerte bestimmt.

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.1: Depositionsbedingungen und Raman-Kristallinität für die untersuchten Phosphor-dotierten $\mu\text{c-Si}$ Proben

Dotierung	Silankonzentration				
	2 %	4 %	6 %	7 %	8 %
0 ppm			01B375 33%		
1 ppm		01B363 71%	01B399 33%		01B466 0%
5 ppm	01B390 84%				
10 ppm	01B415 83%	01B402 74%	01B410 38%	01B413 22%	01B472 0%

4.1 Untersuchungen an n-dotiertem $\mu\text{c-Si}$

Dieser Abschnitt teilt sich in drei Unterabschnitte auf. Nach der systematischen Untersuchung des Einflusses von Dotierung und Silankonzentration auf die elektronischen Eigenschaften und insbesondere auf die effektive Zustandsdichte im ersten Teil, folgt die Analyse der Messergebnisse für eine Serie mit dichter beieinanderliegenden Silankonzentrationen und einer etwas höheren Dotierung. Nicht nur die Anzahl der Dotieratome, sondern auch das Verfahren zur Dotierung des Materials unterscheidet sich zu dem der vorherigen Proben. Auch die Vergleichbarkeit der elektronischen Eigenschaften bei Proben gleicher Raman-Kristallinität wird untersucht. Außerdem soll eine mögliche Abhängigkeit der effektiven Zustandsdichte von der Lage des Fermi-Niveaus $E_F(T)$ geklärt werden.

Zusätzlich werden n-dotierte Proben mit implantierten Defekten untersucht, die durch Temperung in den ursprünglichen Zustand überführt werden können. Hierdurch ist eine variable Verschiebung des Fermi-Niveaus, abhängig vom Grad der Bestrahlung, möglich.

4.1.1 Einfluss von Silankonzentration und Dotierung

Tabelle 4.1 zeigt Phosphor-dotierte $\mu\text{c-Si}$ -Proben, die bereits in den Arbeiten von [43] und [118] untersucht wurden. Die Schichtdicken der Proben liegen zwischen 2 und 4 μm . Für einige dieser Proben liegen bereits Elektron-Spin-Resonanz- (ESR) und Hall-Messungen vor, die in diesem Abschnitt teilweise verwendet werden. Die mittels Raman-Messung bestimmten Kristallinitäten sind unterhalb der Probennummer angegeben. Variation der Silankonzentration und Dotierung verändert die Kristallinität und die Anzahl der freien Ladungsträger in den Proben. Inwieweit sich die elektronischen Eigenschaften von hochkristallinen, im Übergangsbereich amorph-mikrokristallinen und in rein amorphen Proben unterscheiden, soll hier systematisch untersucht werden. Insbesondere werden die mikrokristallinen Proben mit dem Modell eines kristallinen Halbleiters verglichen. Hierbei wird die effektive Zustandsdichte als Funktion der Kristallinität und

der Temperatur analysiert. Im Folgenden werden die Proben mit Raman-Kristallinitäten oberhalb einer angenommenen Perkolationschwelle von ca. 30 % als mikrokristallin und darunter als amorph bezeichnet (vgl. Abschnitt 2.2.4).

Thermokraftmessungen

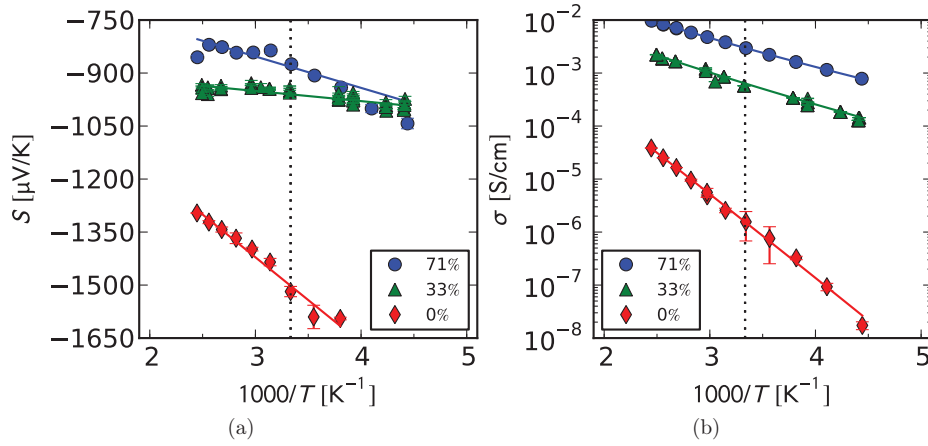


Abbildung 4.1: Thermokraft (a) und Leitfähigkeit (b) einer Serie mit unterschiedlichen Silankonzentrationen bei 1 ppm PH_3 -Dotierung für unterschiedliche Kristallinitäten (siehe Legende).

Die Thermokräfte der Proben aus der 1 ppm und 10 ppm-Serie in Abbildung 4.1a und 4.2a besitzen alle, wie für n-Halbleiter zu erwarten, ein negatives Vorzeichen. Die mikrokristallinen Proben sind nur schwach temperaturabhängig; der Seebeck-Koeffizient liegt zwischen 600 und 1000 $\mu\text{V/K}$. Die weitgehend amorphen Proben weisen dagegen eine stärkere $1/T$ -Abhängigkeit auf. Dieses Verhalten ist bereits aus früheren Veröffentlichungen bekannt [100]. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden kann eine Aktivierungsenergie berechnet werden, die für diese Proben zwischen 100 und 200 meV liegen. Der Absolutbetrag des Seebeck-Koeffizienten der amorphen Proben liegt im untersuchten Temperaturbereich zwischen 1000 und 1600 $\mu\text{V/K}$.

Die Ergebnisse der parallel zu den Thermokraftmessungen durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen sind in Abbildung 4.1b und Abbildung 4.2b zu sehen. Bei beiden Dotierungsserien sind die Leitfähigkeiten bei Raumtemperatur für die amorphen Proben um ungefähr zwei Größenordnungen geringer, als die der Proben mit Kristallinitäten über der Perkolationschwelle von 30 %. Auch die Aktivierungsenergien E_A für die amorphen Proben mit Werten zwischen 150 und 300 meV sind größer als die der mikrokristallinen Proben mit Aktivierungsenergien zwischen 80 und 120 meV, wobei alle Proben aus der 10 ppm-Serie höhere Aktivierungsenergien als die Proben der 1 ppm-Serie aufweisen.

4 Ergebnisse und Diskussion

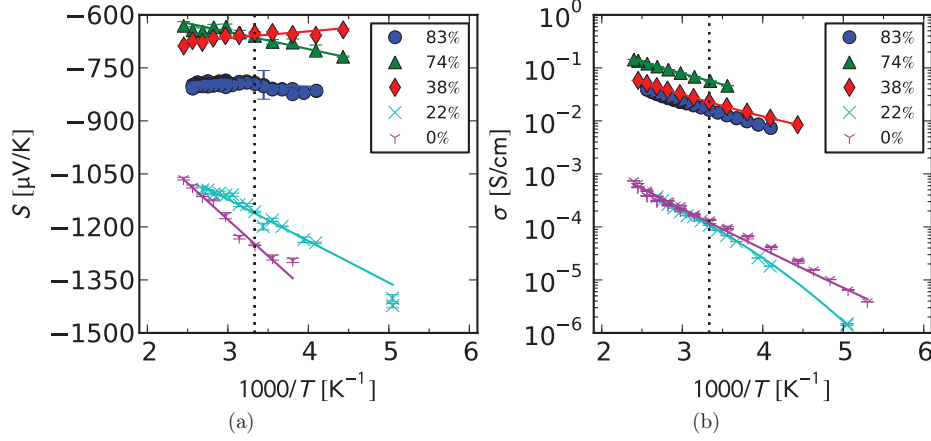


Abbildung 4.2: Thermokraft (a) und Leitfähigkeit (b) einer Serie mit unterschiedlichen Silankonzentrationen bei 10 ppm PH_3 -Dotierung für unterschiedliche Kristallinitäten (siehe Legende).

Ausgehend von Gleichung 2.64 kann die Temperaturabhängigkeit der Thermokraft eine Aussage über den Einfluss der Temperatur auf die Fermi-Energie liefern. Statt μ verwenden wir im Folgenden für die temperaturabhängige Fermi-Energie $E_F(T)$. Für nicht-entarte Halbleiter gilt:

$$E_F(T) - E_C = eST + A_C k_B T. \quad (4.1)$$

Für die Proben mit unterschiedlicher Kristallinität zeigt Abbildung 4.3 den Verlauf von $E_F(T) - E_C$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Hierbei wurde für A_C für amorphe Proben 1 und für mikrokristalline 4 angenommen (siehe Abschnitt 2.2.5). Alle Proben zeigen bei steigender Temperatur eine Verschiebung des Fermi-Niveaus in Richtung Bandmitte. Die Probe mit der höchsten Kristallinität weist – möglicherweise verursacht durch eine höhere Defektkonzentration – auch einen im Vergleich mit einer Probe etwas geringerer Kristallinität in der gleichen Serie größeren Abstand zum Leitungsband auf [143, 149, 150]. Das Fermi-Niveau der Probe mit 83 % liegt sogar 50 meV unterhalb der Probe mit 74 %. Der Effekt der unterschiedlichen Dotierung auf die Lage des Fermi-Niveaus wird bei einem Blick auf die Proben mit 71 % und 74 % deutlich: Die 10 ppm-Probe liegt ca. 50 meV näher an der Leitungsbandkante als die 1 ppm-Probe. Der Abstand des Fermi-Niveaus zur Leitungsbandkante von der Probe mit nur 38 % Kristallinität entspricht dem der Probe mit 74 % Kristallinität. Eventuell ist die Dotierung hier etwas höher als erwartet (siehe auch die Ladungsträgerkonzentration in Abbildung 4.9).

Außerdem ist in Abbildung 4.3 zu sehen, dass der Verlauf des temperaturabhängigen Fermi-Niveaus der Proben mit 71 % und 74 % erheblich von dem der anderen Proben

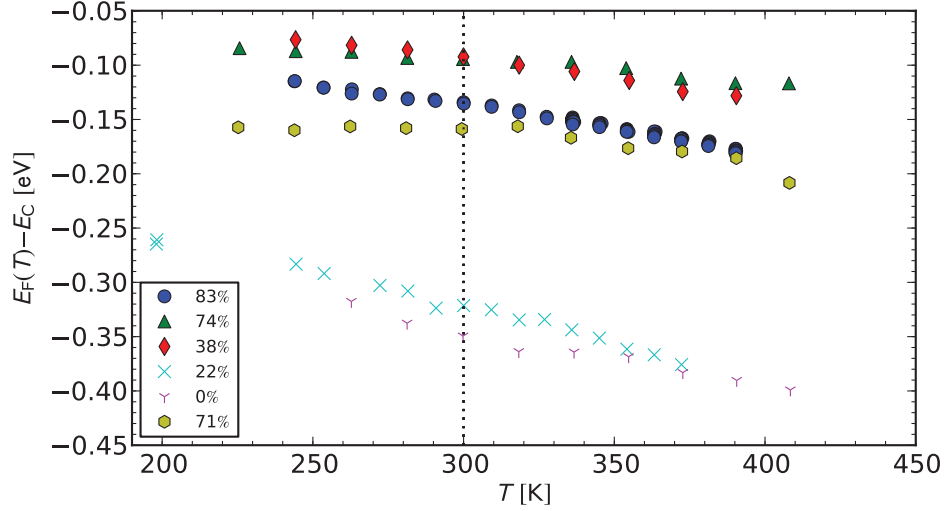


Abbildung 4.3: Fermi-Niveau als Funktion der Temperatur für Proben mit unterschiedlichem kristallinen Anteil (siehe Legende). Die Dotierung beträgt für die Probe mit 71 % Kristallinität 1 ppm. Die restlichen Proben weisen eine Dotierung von 10 ppm auf.

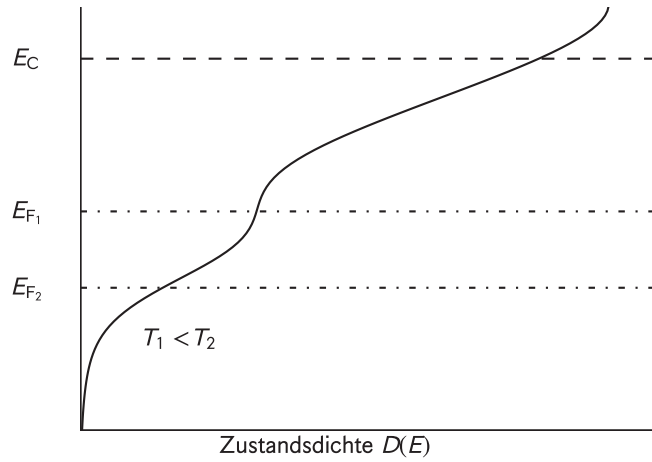


Abbildung 4.4: Das Fermi-Niveau befindet sich bei der Temperatur T_1 innerhalb eines Bereiches mit hoher Zustandsdichte und sinkt mit zunehmender Temperatur nur langsam. In höheren Temperaturbereichen T_2 sinkt das Fermi-Niveau in Bereiche niedrigerer Zustandsdichte und ist daher stärker temperaturabhängig.

4 Ergebnisse und Diskussion

abweicht. In Abbildung 4.2a weisen diese eine größere Aktivierungsenergie in der Thermokraft im Vergleich zu den anderen $\mu\text{-Si}$ Schichten auf. Bei beiden Proben kann unterhalb der Raumtemperatur eine schwächere Temperaturabhängigkeit des Fermi-Niveaus festgestellt werden. Möglicherweise weist dies auf eine lokal erhöhte Zustandsdichte am Fermi-Niveau, wie in Abbildung 4.4 skizziert, hin. Bis zur Raumtemperatur bleibt daher die Position konstant und erst darüber hinaus findet eine Absenkung statt.

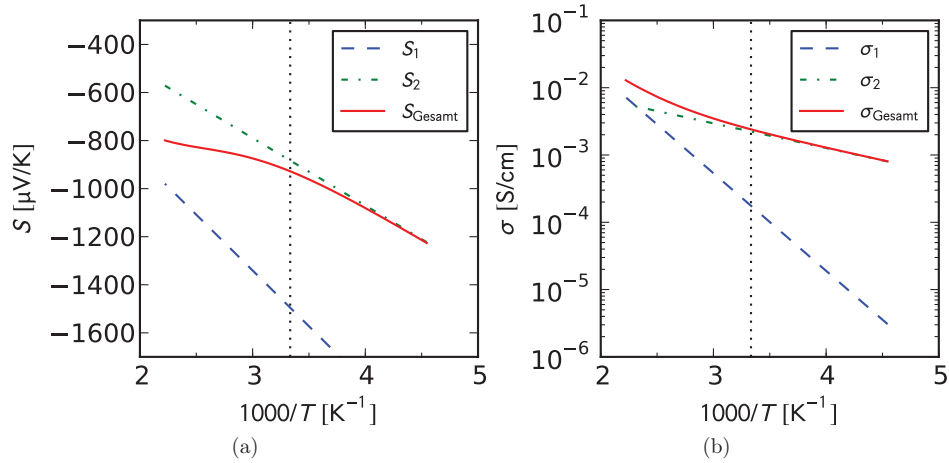


Abbildung 4.5: Thermokraft (a) und Leitfähigkeit (b) einer Probe mit unterschiedlichen Transportpfaden.

Es ist jedoch auch eine andere Erklärung denkbar: Bei der Untersuchung mikrokristalliner Schichten ist die Inhomogenität des Materials nicht zu vernachlässigen. Durchaus vorstellbar ist daher, dass Abbildung 4.3 bei den genannten Proben den Übergang der Thermokraft zwischen verschiedenen Bereichen mit Thermokraft S_1 und S_2 und Leitfähigkeit σ_1 und σ_2 zeigt (vgl. auch Abschnitt 2.2.5). Der Beitrag verschiedener Transportpfade zur Thermokraft wird wie folgt gewichtet [58]:

$$S = \frac{\sigma_1}{\sigma} S_1 + \frac{\sigma_2}{\sigma} S_2. \quad (4.2)$$

Die als Funktion der Temperatur gemessene Thermokraft der Probe 01B363 mit 71 % Kristallinität könnte sich aus zwei Anteilen unterschiedlicher Transportpfade zusammensetzen. Für die Thermokraft zeigt Abbildung 4.5a den möglichen Verlauf der Thermokraft des Transportpfades S_1 , S_2 und der tatsächlich messbaren Thermokraft S_{Gesamt} . Der Anteil S_1 ergibt sich einerseits aus einer angenommenen Steigung für den Anteil S_2 von 280 meV, der unterhalb von Raumtemperatur die Thermokraft dominiert und der tatsächlich gemessenen Thermokraft S_{Gesamt} und andererseits aus der Leitfähigkeit der zwei angenommenen unterschiedlichen Transportpfade. Abbildung 4.5b zeigt die Summe der Leitfähigkeiten σ_1 und σ_2 . σ_{Gesamt} beschreibt dabei ungefähr den Verlauf der

gemessenen Leitfähigkeit. Als Aktivierungsenergien für σ_1 und σ_2 wurden 290 meV bzw. 70 meV angenommen.

Der in Abbildung 4.5a eingezeichnete Verlauf von S_1 kann das Verhalten der Messung (S_{Gesamt}) erklären. Es ist davon auszugehen, dass bei höheren Temperaturen (> 400 K) der Pfad mit der Leitfähigkeit σ_1 die Gesamtleitfähigkeit σ_{Gesamt} dominiert (vgl. Abbildung 4.5a). Wenn Gleichung 4.2 gilt, nimmt daher auch der Anteil S_2 an der experimentell bestimmbaren Thermokraft S_{Gesamt} zu. Das Modell mehrerer Transportpfade kann den Verlauf der Thermokraft für Probe 01B363 erklären. Aber auch für den Verlauf der anderen mikrokristallinen Proben sind ähnliche Anpassungen möglich (vgl. auch [151]).

Bei den amorphen Proben ist der Abstand zum Leitungsband um maximal 300 meV größer und die Temperaturabhängigkeit im Vergleich mit den mikrokristallinen Proben stärker. Der größere Abstand ist auf die geringere Dotiereffizienz zurückzuführen [30, 152]. Stutzmann et al. konnten zeigen, dass die Dotiereffizienz mit zunehmender Dotierung in der Gasphase abnimmt. Bei der 10 ppm-Serie sollte die Dotiereffizienz bei ca. 0,1 liegen. Dies bedeutet, nur 10 % der eingebauten Phosphoratome besitzen vier nächste Nachbarn. Da aber einige der Donatoren durch Defekte kompensiert sind, tragen weniger als 10 % der Phosphoratome tatsächlich zum Ladungstransport bei. Demzufolge liegt das Fermi-Niveau näher an der Bandmitte als in mikrokristallinem Material. Eine weniger starke Temperaturabhängigkeit bzw. Sättigung des Fermi-Niveaus, wie zuvor besprochen, ist hier nicht zu beobachten. Lediglich bei der Probe mit einer Raman-Kristallinität von 0 % ist ein Plateau bei Messungen zwischen 300 und 350 K zu sehen, das möglicherweise auf eine leicht erhöhte Zustandsdichte an der Position der Fermi-Energie (in diesem Temperaturbereich) hinweist. Die Temperaturabhängigkeit des Fermi-Niveaus der amorphen Proben entspricht den Ergebnissen früherer Messungen [153, 154].

Hall-Messungen

Abbildungen 4.6 - 4.9 zeigen die Hall-Beweglichkeiten und die daraus berechneten Ladungsträgerkonzentrationen für Proben unterschiedlicher Kristallinität und Dotierung.

Die Hall-Beweglichkeit als Funktion der Temperatur in Abbildungen 4.6 und 4.8 weist für alle mikrokristallinen Proben ($X_C > 30$ %) eine konvexe Krümmung auf. Als Grund hierfür wird eine um eine mittlere Barrierenhöhe verteilte gaußförmige Barrierenhöhenverteilung angenommen (siehe auch [118] und Abschnitt 2.2.7). Eine unterschiedliche Barrierenhöhe durch Korngrenzen wurde auch bereits in polykristallinem Silizium als Grund für die Krümmung der Arrhenius-Kurven der Leitfähigkeit in Betracht gezogen, die in einem Modell mit gleichgroßen Barrierenhöhen nicht erklärt werden kann [155].

Die aus den gemessenen Hall-Beweglichkeiten und Leitfähigkeiten berechneten temperaturabhängigen Ladungsträgerkonzentrationen in Abbildungen 4.7 und 4.9 weisen ebenfalls eine thermische Aktivierung auf. Erwartungsgemäß ist die thermische Aktivierung für die mikrokristallinen Proben mit der höheren Dotierung geringer.

Hall-Messungen bestätigen die auch in den Thermokraftdaten ersichtliche Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration von der Kristallinität. In Abbildung 4.10 ist ein Ansteigen der Ladungsträgerkonzentration und ein Abnehmen des Absolutbetrags der

4 Ergebnisse und Diskussion

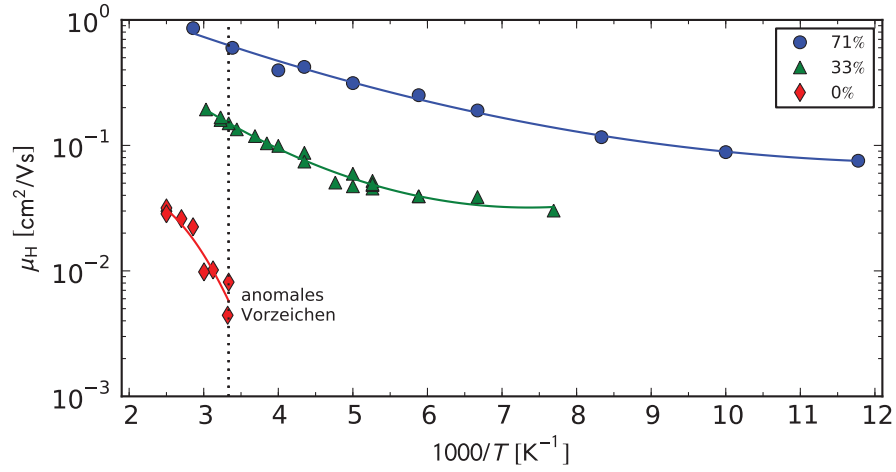


Abbildung 4.6: Hall-Beweglichkeiten der Proben aus der 1 ppm-Serie für unterschiedliche Kristallinitäten (siehe Legende).

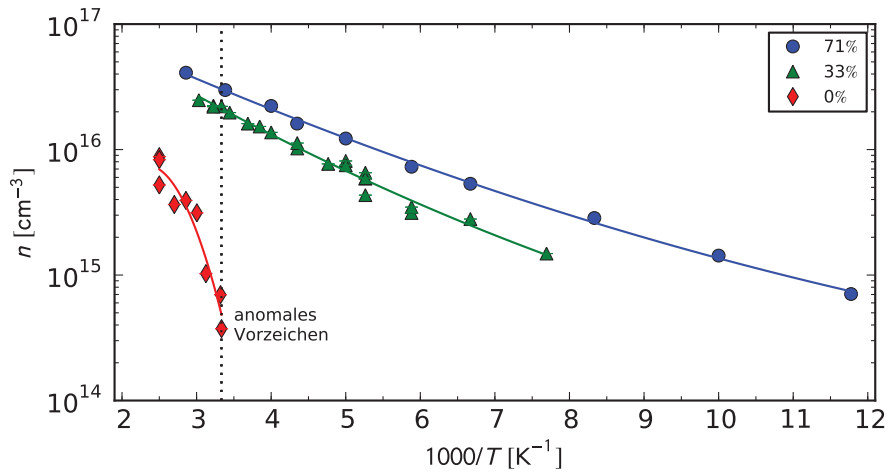


Abbildung 4.7: Ladungsträgerkonzentrationen der Proben aus der 1 ppm-Serie für unterschiedliche Kristallinitäten (siehe Legende).

Thermokraft zu erkennen. Jedoch zeigen beide Größen oberhalb von 70 % Kristallinität ein Absinken bzw. Ansteigen der Ladungsträgerkonzentration bzw. Thermokraft. Dies ist auf das Anwachsen der Defektdichte bei hochkristallinen Proben zurückzuführen und wurde bereits durch ESR-Messungen bestätigt [150, 156].

Da zur Deposition der Schichten ein bereits sehr schwach mit Phosphin (≈ 10 ppm) versetztes Gas verwendet wurde, entfallen die Verdünnungsschritte zur Reduzierung einer sehr hohen Dotierung in der Gasphase, wie sie im Fall der Deposition der Proben aus dem Abschnitt 4.1.2 notwendig wurden. Bei der Verdünnung in der Mischkammer können, insbesondere durch die nur schlecht regelbaren Massenflussregler bei geringen Durchflüssen, Abweichungen von der gewünschten Dotierung in der Gasphase auftreten. Die Abweichung der Ladungsträgerkonzentration von der zu erwartenden Dotierung der Schichten ist für die Proben aus Tabelle 4.1 daher sehr gering. Für die Proben mit 1 ppm ist von einer Ladungsträgerkonzentration von maximal $5 \cdot 10^{16} / \text{cm}^3$ auszugehen (Teilchendichte Silizium: $5 \cdot 10^{22} / \text{cm}^3$). Die Probe mit der höchsten Ladungsträgerkonzentration in Abbildung 4.7 weist bei Raumtemperatur eine Ladungsträgerkonzentration von $3 \cdot 10^{16} / \text{cm}^3$ auf.

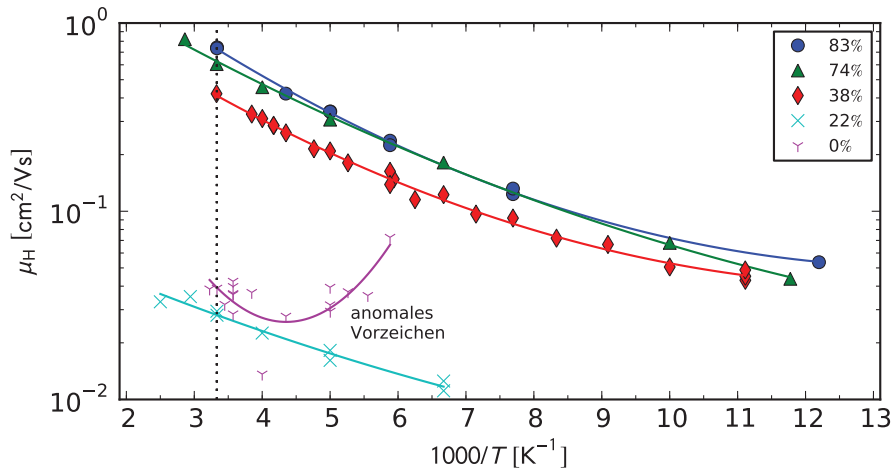


Abbildung 4.8: Hall-Beweglichkeiten der Proben aus der 10 ppm-Serie für unterschiedliche Kristallinitäten (siehe Legende).

Bei der Silanserie mit 10 ppm beträgt die maximale Ladungsträgerkonzentration ungefähr $4 \cdot 10^{17} / \text{cm}^3$ und weicht daher auch kaum von der erwarteten Konzentration von $5 \cdot 10^{17} / \text{cm}^3$ der Phosphoratome in der mikrokristallinen Schicht ab. Dies bedeutet jedoch auch, dass die meisten Donatoren bei Raumtemperatur bereits aktiviert sind.

Die Probe mit nur 38 % Kristallinität weist eine ähnlich hohe Ladungsträgerkonzentration wie die Probe mit 74 % auf, die Ergebnisse sind somit konsistent zur Lage des Fermi-Niveaus der beiden Proben in Abbildung 4.3. Der amorphe Anteil in mikrokristallinem Silizium trägt kaum zum Transport bei, daher sollte die Ladungsträgerkon-

4 Ergebnisse und Diskussion

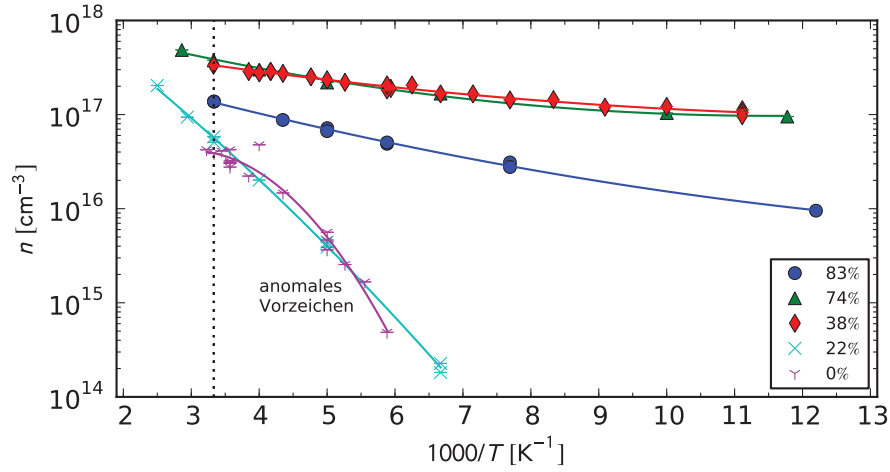


Abbildung 4.9: Ladungsträgerkonzentrationen der Proben aus der 10 ppm-Serie für unterschiedliche Kristallinitäten (siehe Legende).

zentration als Funktion des kristallinen Volumenanteils, der den Transport dominiert, darstellbar sein. Die fast identischen Ladungsträgerkonzentrationen bei Raumtemperatur für die Proben mit unterschiedlichen Kristallinitäten sind mit leichten Abweichungen der Depositionsparameter zu erklären (siehe auch Abschnitt 4.1.2).

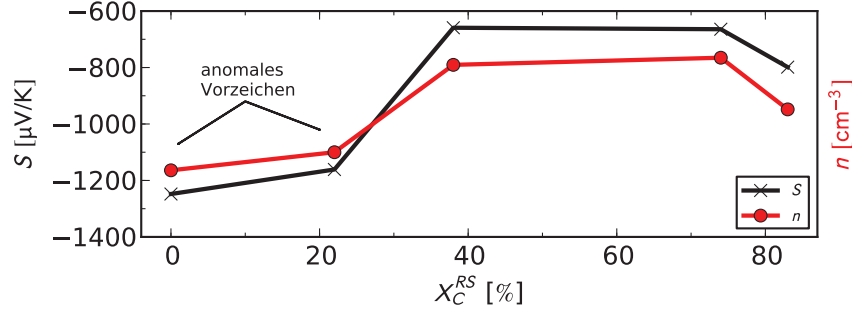


Abbildung 4.10: Thermokraft und Ladungsträgerkonzentration gegen Raman-Kristallinität bei Raumtemperatur.

Unter der Annahme, dass die Reduktion der Ladungsträgerkonzentration bei hochkristallinen Proben durch ein Ansteigen der Defektkonzentration verursacht wird, kann die Konzentration der zusätzlichen Defekte berechnet werden, die bei sehr hohem kristallinen Anteil auftritt. In diesem Fall, bei einer Steigerung des kristallinen Anteils von 74 % auf 83 %, würde die Defektkonzentration unterhalb des Fermi-Niveaus E_F um ungefähr $3 \cdot 10^{17} / \text{cm}^3$ zunehmen. Gleichzeitig würde das Fermi-Niveau, wie in Abbildung 4.3 zu

sehen, um ungefähr 50 meV sinken. Unterhalb der Raumtemperatur ist der Abstand des Fermi-Niveaus von der Leitungsbandkante der beiden Proben aufgrund der höheren Zustandsdichte an der Position der Fermi-Energie der Probe mit 74 % geringer.

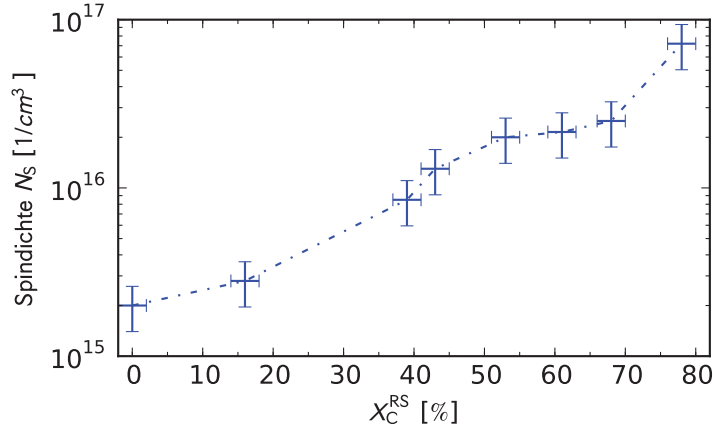


Abbildung 4.11: Einfluss der Kristallinität auf die Spindichte N_s bei intrinsischem $\mu\text{-Si}$ (aus [43]).

Abbildung 4.11 zeigt den Einfluss der Kristallinität auf die Spindichte, die ein Maß für die Defektkonzentration darstellt. Es handelt sich hierbei um intrinsisches $\mu\text{-Si}$, das jedoch – bis auf das fehlende Phosphin – unter ähnlichen Depositionsbedingungen hergestellt wurde. Da die Dotierung von a- $\mu\text{-Si}$ zu einer Verschiebung des Fermi-Niveaus führt, ändert sich auch die Ladung der Defekte. Bei n-Dotierung steigt die Konzentration der doppelt besetzten Defekte (D^-). Allerdings können nur die einfach besetzten Defekte (D^0) mit Hilfe von ESR-Messungen detektiert werden.

Eine Erhöhung der Defektdichte mit ansteigender Kristallinität gilt jedoch auch für dotiertes $\mu\text{-Si}$ als wahrscheinlich und könnte eine Abnahme der Ladungsträgerkonzentration bei hochkristallinen Proben in der Größenordnung von $10^{17} / \text{cm}^3$ erklären.

Wie auch die Hall-Beweglichkeit ist auch die aus Hall-Beweglichkeit und Leitfähigkeit berechnete Ladungsträgerkonzentration in amorphem Silizium nur eine empirische Größe (vgl. auch Abschnitt 2.2.4). Obwohl ein anomales (in diesem Fall positives) Hall-Spannungs-Vorzeichen bei Messungen an a-Si von Le Comber et al. bereits in den siebziger Jahren beobachtet wurde [82], ist die Ursache für die Vorzeichenanomalie im Fall von amorphem Silizium bis heute nicht geklärt.

Um aber das Verhältnis μ_c/μ_H , also das Verhältnis der die Leitfähigkeit dominierenden Beweglichkeit und der Hall-Beweglichkeit (siehe Abschnitt 2.2.4), zu bestimmen, werden im Folgenden auch Hall-Messungen von amorphen Proben berücksichtigt.

Effektive Zustandsdichte

Durch Addition von Thermokraft und Ladungsträgerkonzentration kann im Fall nicht-entarteter Halbleiter die Summe aus effektiver Zustandsdichte und Streufaktor A_C bestimmt werden:

$$\frac{|eS|}{k_B} + \ln(n_H) = \ln(N_C(\mu_c/\mu_H)) + A_C. \quad (4.3)$$

In den folgenden zwei Unterabschnitten soll die Abhängigkeit der effektiven Zustandsdichte von der Temperatur und der Kristallinität bei Raumtemperatur untersucht werden.

Temperaturabhängigkeit der effektiven Zustandsdichte

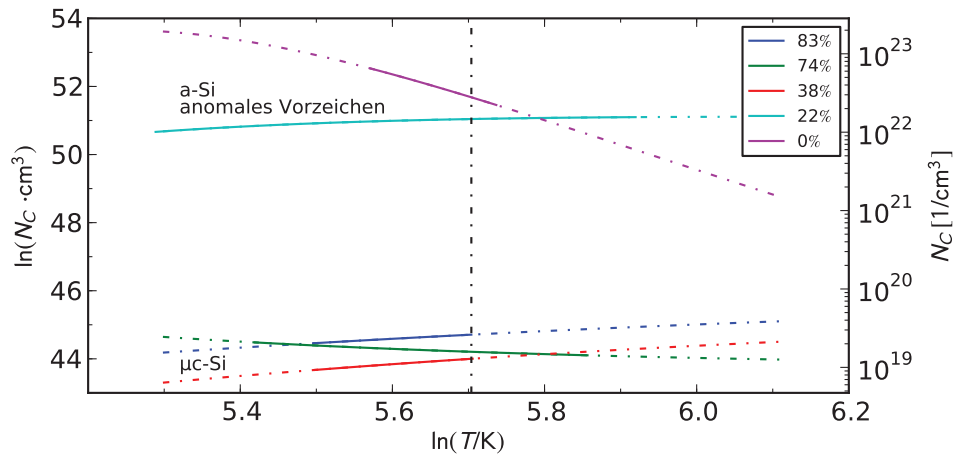


Abbildung 4.12: Effektive Zustandsdichte als Funktion der Temperatur für Proben mit unterschiedlichen Raman-Kristallinitäten aus der 10 ppm-Serie (vgl. auch Tabelle 4.1).

Für die Proben aus der 10 ppm-Serie gibt Abbildung 4.12 die Temperaturabhängigkeit der effektiven Zustandsdichte wieder (vgl. auch Thermokraft und Hall-Messungen in Abbildungen 4.2a und 4.9). Angenommen wurde ein konstanter Streufaktor A_C , für Proben mit anomalem Hall-Vorzeichen $A_C = 1$ und für Proben mit normalem Hall-Effekt $A_C = 4$ (vgl. auch Erklärungen im nächsten Abschnitt). Die Kurven wurden mit Hilfe von linearen bzw. quadratischen Anpassungen der Thermokraft- und Hall-Daten erstellt. Dabei sind nur die Bereiche mit einer durchgezogenen Linie markiert, bei denen von beiden Experimenten Messungen für die Probe vorlagen. Die gestrichelte Linie ergibt sich allein aus den quadratischen und linearen Anpassungen der Hall- bzw. Thermokraftmessungen und stellt daher nur eine Extrapolation dar.

Auffallend hierbei ist erst einmal eine wesentlich größere effektive Zustandsdichte für die amorphen Proben. Für die Steigung zweier mikrokristalliner Proben erhalten wir

ungefähr den Wert 1,5. Dies entspricht dem erwarteten Temperaturexponenten von $3/2$ (siehe Gleichung 2.14 und [87, 92, 157]). Für die Probe mit einer Raman-Kristallinität von 74 % erhalten wir jedoch eine Steigung mit negativem Vorzeichen. (Ein ähnliches Verhalten gilt auch für die Probe mit 71 % Raman-Kristallinität, die aus der 1 ppm-Serie stammt und nicht in Abbildung 4.12 eingezeichnet ist.) Eine mögliche Erklärung hierfür finden wir im Verlauf des temperaturabhängigen Fermi-Niveaus dieser Proben; Das Fermi-Niveau liegt zwischen 200 – 300 K in einem Bereich mit einer erhöhten Zustandsdichte und ist deswegen kaum temperaturabhängig (siehe beispielsweise 74 % Probe in Abbildung 4.3 und Abschnitt 4.1.1). Dadurch ist auch eine höhere Ladungsträgerkonzentration in diesem Temperaturbereich als bei stärkerem Absinken des Fermi-Niveaus zu erwarten. Dies wird durch die mittels Hall-Effekt ermittelten temperaturabhängigen Ladungsträgerkonzentrationen bestätigt.

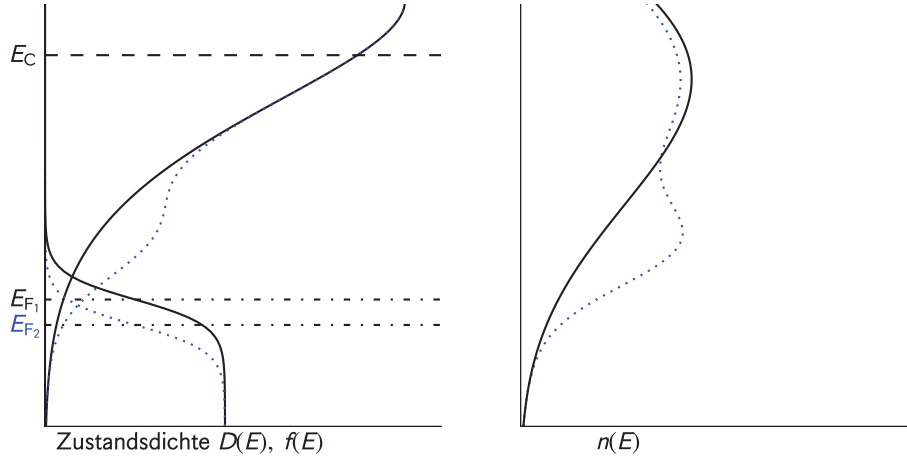


Abbildung 4.13: Zustandsdichte $D(E)$ und Fermi-Dirac-Verteilung $f(E)$ für verschiedene Zustandsdichten. Die Form von $D(E)$ entscheidet auch über die temperaturabhängige Position des Fermi-Niveaus E_{F_1} bzw. E_{F_2} . Das rechte Diagramm zeigt das Produkt aus $D(E)$ und $f(E)$ als $n(E)$.

Man kann sich das wie folgt klarmachen: Abbildung 4.13 zeigt zwei unterschiedliche Zustandsdichten. Die gepunktete Linie beschreibt eine veränderte Zustandsdichte mit einer höheren Anzahl von Zuständen im Bereich der Fermi-Energie. Durch diese erhöhte Zustandsdichte steigt das Fermi-Niveau mit abnehmender Temperatur weniger stark als im Fall der mit einer durchgezogenen Linie angedeuteten Zustandsdichte. Die rechte Seite zeigt das Produkt aus $D(E)$ und $f(E)$. Im Falle der höheren Zustandsdichte $D(E)$ im Bereich des Fermi-Niveaus ist auch die Dichte der besetzten Zustände $n(E)$ größer. Das Integral über alle Energien $\int n(E) dE$, also die messbare Gesamtladungsträgerkonzentration n , ist im Fall der abweichenden Zustandsdichte ebenfalls größer.

Die effektive Zustandsdichte N_C , als Vorfaktor zur Berechnung der Ladungsträger-

4 Ergebnisse und Diskussion

konzentration $n = N_C \cdot F(\mu^*)$, muss demzufolge auch einen höheren Wert besitzen und der Verlauf der temperaturabhängigen effektiven Zustandsdichte kann leicht von dem theoretischen Modell abweichen. Es gilt also:

$$N_C \propto T^{3/2}. \quad (4.4)$$

Prinzipiell sind, je nach vorliegender Zustandsdichte $D(E)$ des Materials, beliebige Verläufe der temperaturabhängigen effektiven Zustandsdichte vorstellbar. Je geringer die Anzahl zusätzlicher Defekte, umso besser die Übereinstimmung mit dem Modell des idealen Kristalls.

Weitere mögliche Gründe für die Abweichung vom Modell des kristallinen Halbleiters sind:

1. Temperaturabhängigkeit der effektiven Masse m_n^* : Hierdurch kann die Summe aus effektiver Zustandsdichte und A_C bei höheren Temperaturen nur um maximal 0,4 korrigiert werden.
2. Temperaturabhängigkeit des Hall-Faktors A_H : Der Hall-Faktor liegt zwischen 1,0 und 1,93. Selbst für den unwahrscheinlichen Fall, dass bei hohen Temperaturen $A_H = 1,93$ und bei niedrigen Temperaturen $A_H = 1$ könnte dies nicht, zumindest nicht als alleiniger Grund, die Steigung mit negativem Vorzeichen in Abbildung 4.12 erklären.
3. Temperaturabhängigkeit des Streutermes A_C : Falls sich der Streumechanismus als Funktion der Temperatur ändert, ist auch mit einer Temperaturabhängigkeit von A_C zu rechnen.

Möglicherweise trägt jeder dieser Faktoren zu dem besonderen Verhalten der genannten Proben bei. Den dominierenden Einfluss stellt aber sicherlich das im Temperaturbereich bis 300 K fixierte Fermi-Niveau dar. Dies konnte auch durch die Thermokraftmessungen bestätigt werden (vgl. auch Abbildung 4.3).

Einfluss der Kristallinität auf die effektive Zustandsdichte

Wie eingangs erwähnt, soll eine systematische Untersuchung der elektronischen Eigenschaften bei Veränderung der Depositionsparameter stattfinden. Hier ist insbesondere auch die Silankonzentration von Bedeutung. Geringere Silankonzentrationen führen zu höheren kristallinen Anteilen in den Proben. Aus den Hall-Messungen dieser Proben ist bekannt, dass sich die Ladungsträgerkonzentrationen bei gleicher Dotierung für verschiedene Kristallinitäten unterscheiden (siehe Abbildung 4.10). Welchen Einfluss hat die Kristallinität aber auf die effektive Zustandsdichte der mikrokristallinen Schichten?

Abbildung 4.14 zeigt einen Zusammenhang dieser beiden Größen. Mit geringerer Kristallinität sinkt auch die effektive Zustandsdichte (rot gestrichelte Linie) bei Raumtemperatur. Hierbei haben wir ein A_C von 4,0 angenommen. Eine Erklärung hierfür folgt später.

Wenn wir davon ausgehen, dass der Transport innerhalb mikrokristalliner Schichten mit durchgehendem kristallinen Pfad vorwiegend über diese nicht amorphen Bereiche stattfindet, da dort die Beweglichkeit wesentlich größer ist, sollte auch die effektive Zustandsdichte eine Funktion des kristallinen Anteils der Schicht sein. Solange ein Pfad durch kristallines Material vorhanden ist, führt eine Erhöhung des amorphen Anteils aber zur Abnahme der für den Transport relevanten Zustände an der Leitungsbandkante der kristallinen Bereiche. Es ist anzunehmen, dass also folgende Gleichung gilt:

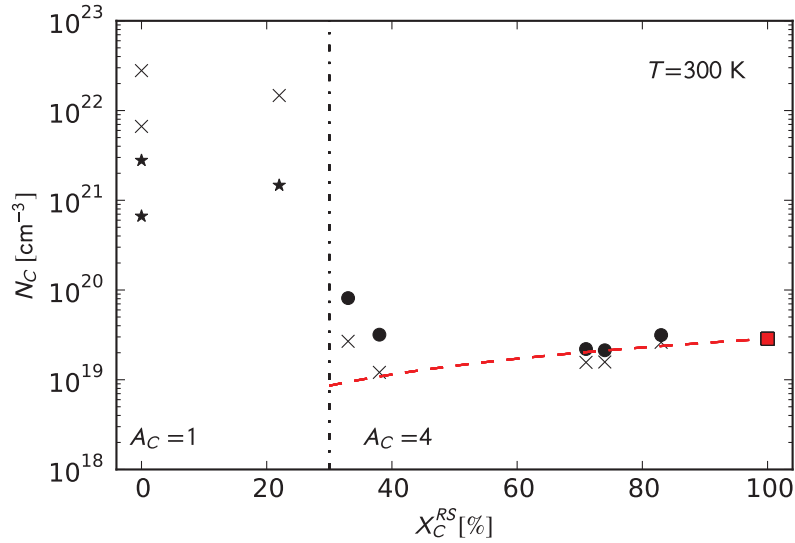


Abbildung 4.14: Effektive Zustandsdichte bei Raumtemperatur als Funktion der Kristallinität. Die Messwerte sind mit Kreuzen markiert. Die normierten effektiven Zustandsdichten für die $\mu\text{c-Si}$ -Proben sind als Kreise und die korrigierten amorphen Proben als Sternchen eingetragen.

$$N_C^* = N_C / X_C^{\text{RS}}. \quad (4.5)$$

Die hier eingeführte normierte effektive Zustandsdichte N_C^* ist also konstant und hängt von der effektiven Zustandsdichte N_C des Materials und der Kristallinität X_C^{RS} ab. Für Silizium beträgt N_C ungefähr $2,9 \cdot 10^{19} / \text{cm}^3$ [158]. In Abbildung 4.14 ist dieser Wert bei 100 % Raman-Kristallinität mit einem roten Quadrat markiert. Die Abnahme der effektiven Zustandsdichte mit abnehmender Kristallinität ist durch die gestrichelte Linie angedeutet. Für die vorliegenden Proben haben wir nun A_C so gewählt, dass die normierte effektive Zustandsdichte ungefähr konstant ist.

Die aus den Messdaten berechneten effektiven Zustandsdichten der Proben mit $X_C^{\text{RS}} > 30\%$, in Abbildung 4.14 als Kreuze dargestellt, sollten auf der gestrichelten Linie liegen. In diesem Fall würden die Werte der normierten effektiven Zustandsdichten

4 Ergebnisse und Diskussion

N_C^* , in Abbildung 4.14 als Kreise dargestellt, dem Wert der effektiven Zustandsdichte von kristallinem Silizium von $2,9 \cdot 10^{19} / \text{cm}^3$ entsprechen.

Die in Abbildung 4.14 zu sehenden Abweichungen von diesem Verhalten können folgendermaßen erklärt werden: Wie im vorigen Unterabschnitt erklärt, wird auch die temperaturabhängige Fermi-Energie von einer veränderten Zustandsdichte beeinflusst (vgl. Abbildung 4.13). Wenn die Zustandsdichte der Proben mit der von kristallinem Silizium verglichen wird, führt eine höhere Zustandsdichte oberhalb des Fermi-Niveaus zu einer höheren Ladungsträgerkonzentration ($\int D(E)f(E)dE$) bei gleicher Position des Fermi-Niveaus. Folglich steigt auch die effektive Zustandsdichte, die auch hier als Vorfaktor zur Berechnung der Ladungsträgerkonzentration dient. Unter der Annahme von exponentiellen Bandausläufern würde daher für den Wert der effektiven Zustandsdichte gelten: Je stärker die Zustandsdichte des untersuchten Materials von der des idealen Kristalls abweicht und je näher sich das Fermi-Niveau an der Bandmitte befindet umso größer ist die effektive Zustandsdichte N_C . Dies trifft insbesondere für die Probe mit einer Raman-Kristallinität von 33 % zu, deren Fermi-Niveau ca. 50 meV näher als das der anderen Proben aus Abbildung 4.14 an der Bandmitte liegt. Eine genauere Erläuterung findet bei der Diskussion der Proben mit variablem Fermi-Niveau auf Seite 102 statt.

Auch für amorphe Materialien ist eine Definition der effektiven Zustandsdichte möglich (siehe Abschnitt 2.1.4). Frühere Untersuchungen legen für amorphe Materialien einen Wert von $A_C = 1$ nahe [101]. Dieser Wert wird auch hier verwendet. Bei Abweichungen vom kristallinen Modell kommt es zum Ansteigen der Zustandsdichte in der „Bandlücke“ und Bandausläufer entstehen. Statt Bandkanten trennen Beweglichkeitskanten delokalisierte von lokalisierten Zuständen. Unter der Annahme, dass die Beweglichkeit unterhalb der Beweglichkeitskante sehr stark abnimmt oder sogar sprunghaft gegen Null geht [32], ist für den Ladungsträgertransport in den ausgedehnten Zuständen insbesondere der Bereich oberhalb der Beweglichkeitskante relevant. Hier ist sowohl die Zustandsdichte $D(E)$ als auch die effektive Zustandsdichte N_C , also die Zustandsdichte an der Beweglichkeitskante $D(E_C)$ multipliziert mit $k_B T$, wesentlich größer als im Kristallinen. Mit Hilfe von Photoemissionsmessungen kann die Zustandsdichte an der Beweglichkeitskante zu maximal $8 \cdot 10^{21}$ Zustände/($\text{cm}^3 \text{eV}$) nach oben abgeschätzt werden [33, 159]. Für die effektive Zustandsdichte N_C ergibt sich damit ein Wert bei Raumtemperatur von ungefähr $2 \cdot 10^{20} / \text{cm}^3$.

Die Thermokraft- und Hall-Messungen deuten jedoch auf eine wesentlich höhere effektive Zustandsdichte im Bereich von $10^{21} - 10^{22} / \text{cm}^3$ hin. Berücksichtigt werden muss, dass sich aber nur ca. $5 \cdot 10^{22}$ Silizium Atome in einem Kubikzentimeter reinem Silizium befinden. Der experimentell bestimmte Wert liegt aufgrund der hier erläuterten Überlegungen also mehr als eine Größenordnung über dem erwarteten Wert.

Auch hier muss auf die Vorzeichenanomalie der Hall-Messungen hingewiesen werden (vgl. auch Abschnitt 2.2.4 und Anmerkungen zu den entsprechenden Hall-Messungen auf S. 67). Die für amorphes Silizium sehr hohe Ladungsträgerkonzentration bei gleichzeitig geringer Dotiereffizienz weist auf eine Diskrepanz zwischen μ_c und μ_H hin (vgl. auch Seite 31). Unseren Messungen zufolge liegt ein Verhältnis der beiden Größen von $\mu_c / \mu_H > 10$ vor. Dieses Verhältnis der Beweglichkeiten stimmt mit dem durch „Sweep-Out“-Experimente bestimmten Wert überein [160, 161]. Die Beweglichkeiten werden also

systematisch unterschätzt und die Ladungsträgerkonzentrationen überschätzt. In Abbildung 4.14 sind die so korrigierten Werte für die amorphen Proben mit Sternchen markiert. Dies bestätigt frühere Berechnungen [33,84,89]. Möglicherweise ist die Temperaturabhängigkeit der effektiven Zustandsdichte der amorphen Proben in Abbildung 4.12 eine Folge aus dem Einfluss der Temperatur auf μ_c/μ_H .

4.1.2 Untersuchung einer n-dotierten $\mu\text{c-Si}$ -Probenserie mit kleineren Silankonzentrationsschritten

Die in diesem Abschnitt untersuchten Proben weisen nominell mit 15 ppm eine etwas höhere Dotierung als die in Abschnitt 4.1.1 diskutierten Proben auf. Außerdem sind die Silankonzentrationsschritte kleiner, um eine genauere Untersuchung der elektronischen Eigenschaften im Übergang von mikrokristallin zu amorph zu ermöglichen. Im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Proben ist der absolute Fehler in der Dotierung größer, da ein stark mit Phosphin versetztes Silangas verwendet wird, das nach einigen Verdünnungsschritten zur Mikrodotierung des $\mu\text{c-Si}$ -Materials verwendet wird. Die Verdünnung wurde in einer Mischkammer durchgeführt.

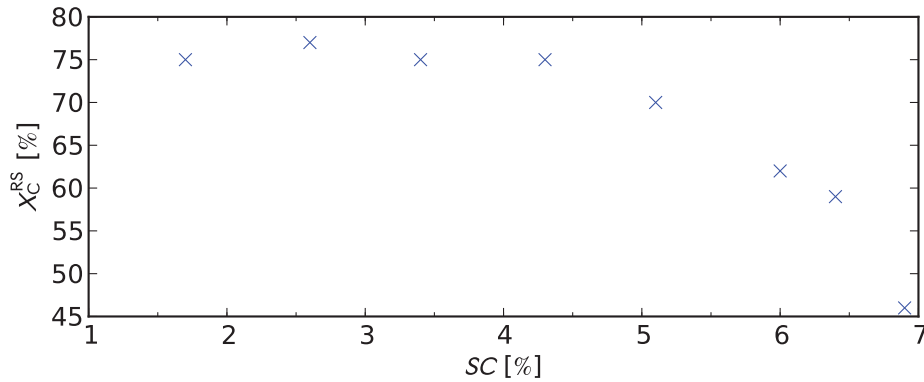


Abbildung 4.15: Raman-Kristallinität X_C^{RS} als Funktion der Silankonzentration SC .

Silankonzentration und Kristallinität der einzelnen Proben sind in Tabelle 4.2 aufgeführt. Bei der Auftragung der beiden Größen in Abbildung 4.15 fällt auf, dass die Kristallinität erst bei wesentlich größeren Silankonzentrationen als bei der vorher untersuchten Probenserie sinkt. Zwischen 1,7 und 4,3 % Silankonzentration beträgt die Raman-Kristallinität ungefähr 75 %. Da die Herstellung der Probenserien in unterschiedlichen Depositionsanlagen unter nicht komplett identischen Bedingungen stattfand, ist dies jedoch nicht überraschend.

Hall-Messungen

Abbildung 4.16 zeigt Leitfähigkeit und Ladungsträgerkonzentration bei Raumtemperatur als Funktion der Silankonzentration für die n-dotierten $\mu\text{c-Si}$ -Proben aus Tabelle 4.2.

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.2: $\mu\text{c-Si-Si}$ Serie mit einer nominellen Dotierung von 15 ppm

Silankonzentration [%]	Kristallinität [%]	Probennummer
1,7	75	10C209
2,6	77	10C208
3,4	75	10C207
4,3	75	10C206
5,1	70	10C205
6,0	62	10C241
6,4	59	10C243
6,9	46	10C239

Bei keiner der Hall-Messungen konnte eine Vorzeichenanomalie beobachtet werden.

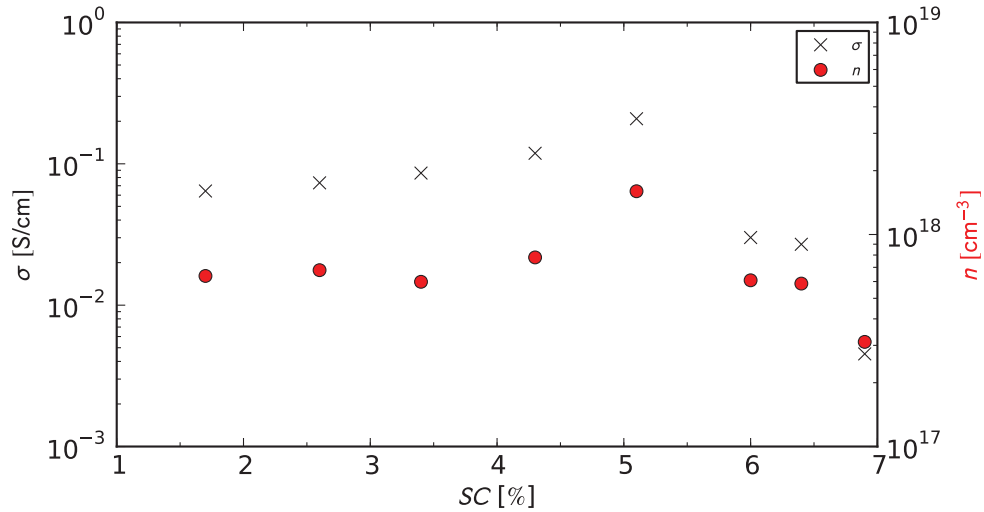


Abbildung 4.16: Leitfähigkeit σ und Ladungsträgerkonzentration n in Abhängigkeit von der Silankonzentration SC für eine nominelle Dotierung von 15 ppm.

Trotz gleicher Kristallinität unterscheidet sich Leitfähigkeit σ und Ladungsträgerkonzentration n jedoch bei den Proben mit $1,7 \% < SC < 4,3 \%$. Die Leitfähigkeit nimmt von $6 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$ bei $1,7 \% SC$ mit steigender Silankonzentration zu. Auch die Ladungsträgerkonzentration steigt geringfügig und liegt bei einer Silankonzentration von $5,1 \%$ bereits bei über $10^{18} / \text{cm}^3$.

Die zusätzlichen Ladungsträger bei ungefähr 5% geringerer Raman-Kristallinität sind wahrscheinlich nicht die Folge von geringerer Defektkonzentration bei der weniger kristallinen Probe, da die Defektdichte in den hochkristallinen Proben bei über $10^{18} / \text{cm}^3$ liegen müsste. Abbildung 4.11 zeigt für intrinsische Proben mit hoher Kristallinität aber nur

4.1 Untersuchungen an n-dotiertem $\mu\text{-Si}$

Spindichten unter 10^{17} /cm^3 . Eine realistischere Erklärung liegt in den leicht unterschiedlichen Depositionsbedingungen: Wie bereits angesprochen wird die Mikrodotierung des $\mu\text{-Si}$ durch mehrmaliges Verdünnen von Silangas mit hoher Phosphinkonzentration erreicht. Die aus den Depositionsparametern berechnete Anzahl von Phosphoratomen pro Siliziumatom beträgt 15 ppm. Somit sollte die gemessene Ladungsträgerkonzentration $7,5 \cdot 10^{17} \text{ /cm}^3$ nicht übersteigen. Die experimentell bestimmten Werte streuen um diesen Bereich. Durch den mehrstufigen Verdünnungsprozess (Phosphorkonzentration im Silan sinkt von ca. 10^{-2} auf 10^{-5}) in der Mischkammer können auch größere Abweichungen von dem Sollwert auftreten.

Da jedoch die ersten fünf Proben mit derselben Mischung hergestellt wurden, kann dies allein nicht die höhere Ladungsträgerkonzentration mit steigender Silankonzentration erklären. Viel wahrscheinlicher ist, dass sich möglicherweise bei der ersten Deposition bei 5,1 % noch Phosphoratomreste von früheren Depositionen an der Wand der Kammer befanden. Außerdem gestaltet sich das Einstellen der sehr geringen Silanflüsse mit Hilfe der Massenflussregler als sehr schwierig. Um das in der Mischkammer vorliegende Gas weiter zu verdünnen wird bei der Deposition zusätzlich Silan ohne Phosphoranteile zugeleitet. Daher ist der Fluss aus der Mischkammer sehr gering und die Regelung arbeitet im Grenzbereich. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass sich für kleine Flüsse geringere Anteile Phosphin im Silangas befinden, die Dotierung ist hier also geringer.

Bei einer Silankonzentration von 6 % und darüber hinaus sinkt die Leitfähigkeit stark. Die Leitfähigkeit der Probe mit $SC = 6,9 \%$ ($X_C^{\text{RS}} = 46 \%$) ist kleiner als $3 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ und auch die Ladungsträgerkonzentration liegt nur noch im Bereich von $3 \cdot 10^{17} \text{ /cm}^3$. Die mit der Silankonzentration abnehmende Ladungsträgerkonzentration bzw. Leitfähigkeit ist vermutlich mit dem geringeren kristallinen Volumenanteil zu erklären, der den Transport dominiert.

Für die $\mu\text{-Si}$ -Proben aus Tabelle 4.2 zeigt Abbildung 4.17 die Hall-Beweglichkeit als Funktion der Temperatur. Der leicht gekrümmte Verlauf ähnelt dem der vorherigen Proben und unterscheidet sich innerhalb der hier untersuchten Serie nicht merklich.

Auch der Verlauf der Ladungsträgerkonzentration in Abbildung 4.18 zeigt eine geringe thermische Aktivierung.

Die Raumtemperaturbeweglichkeiten für die Proben von 1,7 bis 5,1 % Silankonzentration liegen, wie in Abbildung 4.19 zu sehen, zwischen $6 \cdot 10^{-1}$ und $9 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Erst bei höheren Silankonzentrationen ist ein Absinken der Beweglichkeit zu beobachten. Die Probe mit der höchsten Silankonzentration und der geringsten Kristallinität besitzt eine Beweglichkeit von nur noch $9 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei Raumtemperatur. Alle Proben weisen ein normales Hall-Vorzeichen auf. Für die Proben ab 5,1 % Silankonzentration ist außerdem eine Korrelation zwischen Hall-Beweglichkeit und Ladungsträgerkonzentration zu erkennen: Beide Größen sinken mit steigender Silankonzentration. Da es sich nur um vier Punkte handelt, die dieses Verhalten aufweisen, wird dies nur im Zusammenhang mit den anderen p- und n-dotierten Proben in Abschnitt 4.4.1 diskutiert.

4 Ergebnisse und Diskussion

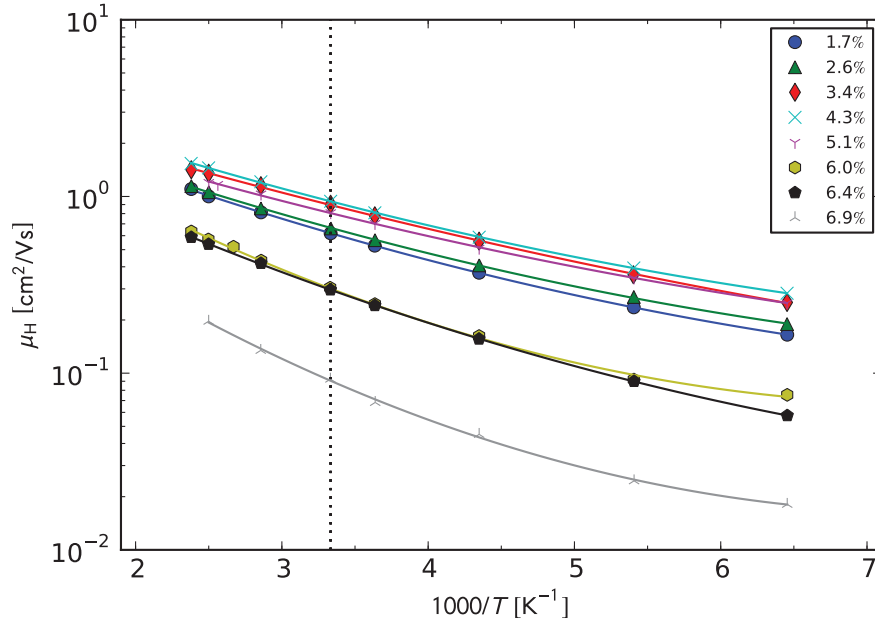


Abbildung 4.17: Hall-Beweglichkeit für $\mu\text{c-Si}$ -Proben unterschiedlicher Silankonzentration (siehe Legende).

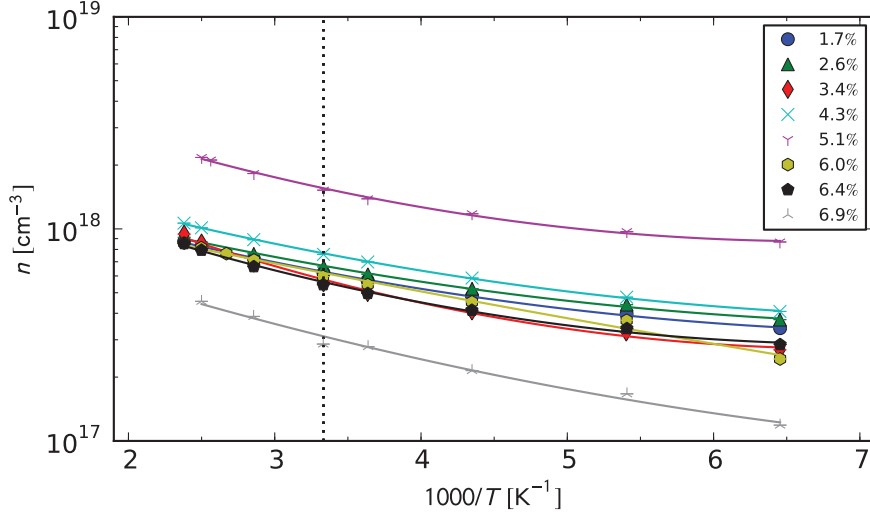


Abbildung 4.18: Ladungsträgerkonzentration für $\mu\text{c-Si}$ -Proben unterschiedlicher Silankonzentration (siehe Legende).

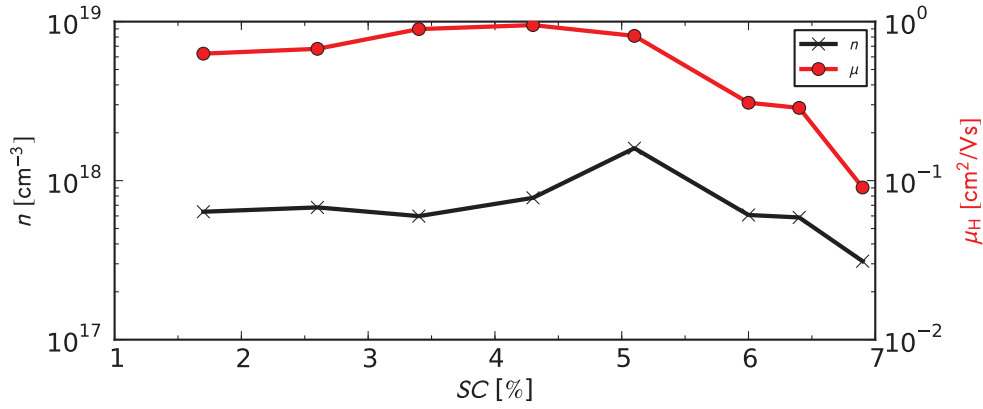


Abbildung 4.19: Ladungsträgerkonzentration n und Hall-Beweglichkeit μ_H bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Silankonzentration SC .

Thermokraftmessungen

Abbildungen 4.20a und 4.20b zeigen die Messgrößen Thermokraft und Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur. Auch hier sind lineare bzw. quadratische Anpassungen für die Thermokraft- bzw. Leitfähigkeitsmessungen eingezeichnet. Während sowohl der Verlauf als auch die Absolutwerte bei Raumtemperatur für die Leitfähigkeit bei den Proben sehr ähnlich sind, fällt das zu den anderen Proben entgegengesetzte Vorzeichen der Steigung der eingezeichneten Ausgleichsgerade bei der Probe mit 4,3 % ($X_C^{RS} \approx const.$) auf.

Bei Umrechnung des Wertes der Thermokraft in den Abstand des Fermi-Niveaus von der Leitungsbandkante ergibt sich die in Abbildung 4.21 zu sehende Temperaturabhängigkeit. Auch hier fällt die Probe mit 3,4 % Silankonzentration auf. Ähnlich wie bei der vorherigen Probenserie scheint das Fermi-Niveau – hier jedoch bei höheren Temperaturen – nur noch schwach temperaturabhängig zu sein. Eine mögliche Erklärung hierfür ist eine unterschiedliche Zustandsdichte.

Vorstellbar wäre der in Abbildung 4.22 eingezeichnete gepunktete Verlauf der Zustandsdichte für diese Probe. Die durchgezogene Linie beschreibt die Zustandsdichte der anderen Proben der Serie. In Abbildung 4.22 ist auf der rechten Seite die Besetzungsdichte $n(E)$ für die unterschiedlichen Zustandsdichten und Fermi-Niveau-Positionen zu sehen. Bei Integration dieser Funktion ($\int n(E)dE$) erhält man eine größere Ladungsträgerkonzentration für das Material mit der höheren Zustandsdichte im Bereich des Fermi-Niveaus. ($D(E)$, $f(E)$ und $n(E)$ sind jeweils gepunktet eingezeichnet.) Der Unterschied zwischen diesem Modell und dem in Abbildung 4.13 liegt in der Position des Fermi-Niveaus relativ zu der – gegenüber der Referenz (durchgezogene Linie) – erhöhten Zustandsdichte: Abbildung 4.22 zeigt die Zustandsdichte eines Materials (gepunktete Linie), die das weitere Absenken des Fermi-Niveaus (bei Temperaturanstieg) verringert, wohingegen die skizzierte Zustandsdichte (gepunktet) in Abbildung 4.13 den geringeren Anstieg des Fermi-Niveaus, im Vergleich mit der Referenz (durchgezogene Linie), bei

4 Ergebnisse und Diskussion

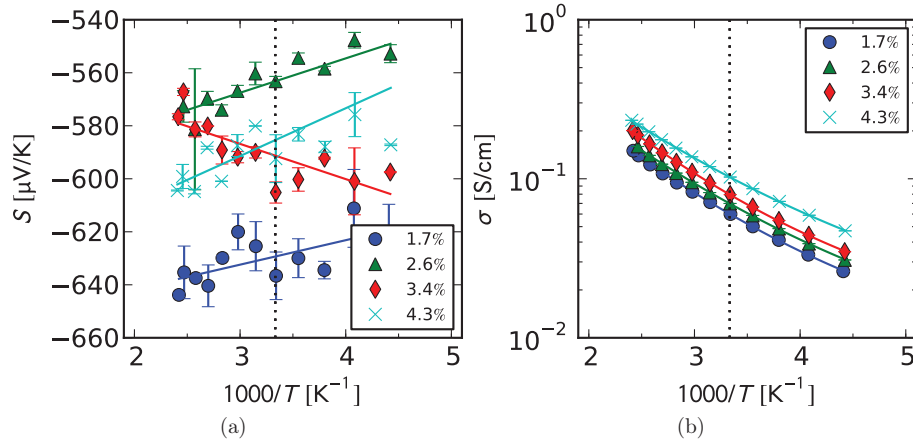


Abbildung 4.20: Thermokraft (a) und Leitfähigkeit (b) in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur für unterschiedliche Silankonzentrationen (siehe Legende und Tabelle 4.2).

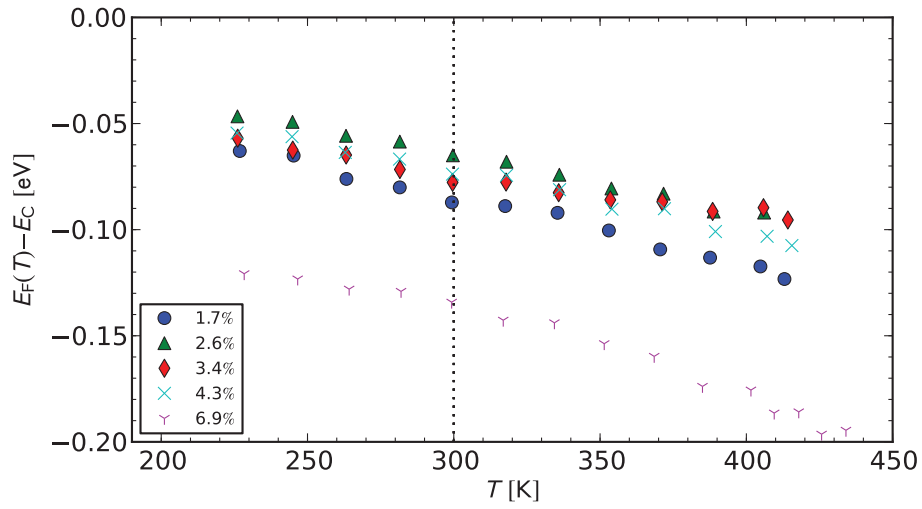


Abbildung 4.21: Fermi-Niveau als Funktion der Temperatur für unterschiedliche Silankonzentrationen (siehe Legende).

Temperaturen unter 300 K verhindert.

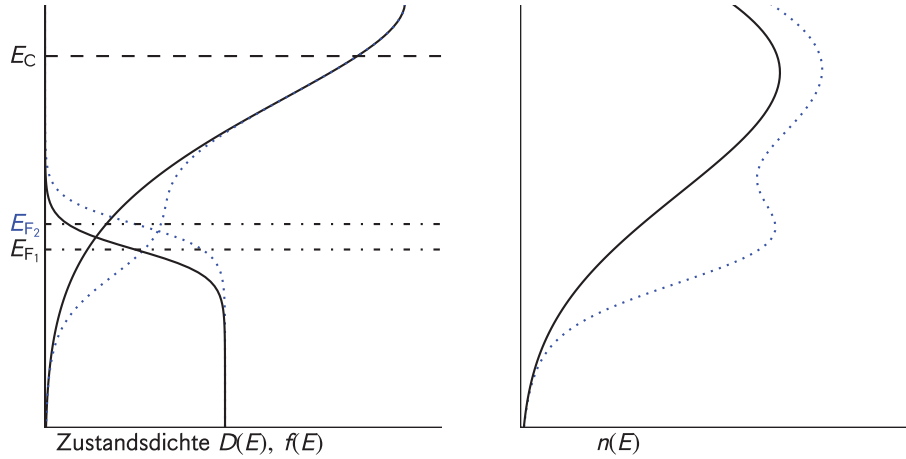


Abbildung 4.22: Zustandsdichte $D(E)$ und Fermi-Dirac-Verteilung $f(E)$ für verschiedene Zustandsdichten. Die Form von $D(E)$ entscheidet auch über die temperaturabhängige Position des Fermi-Niveaus E_{F_1} bzw. E_{F_2} . Das rechte Diagramm zeigt das Produkt aus $D(E)$ und $f(E)$ als $n(E)$.

Die mittels Hall-Effekt ermittelte Ladungsträgerkonzentration für die Proben mit 1,7, 2,6 und 3,4 % Silankonzentration in Abbildung 4.23 bestätigt diese Vermutung. Die Probe mit 3,4 % Silankonzentration, deren Fermi-Niveau in Abbildung 4.21 bzw. Abbildung 4.22 höher liegt, weist auch in Abbildung 4.23 eine höhere Ladungsträgerkonzentration gegenüber den anderen beiden Proben auf. Auch wenn sich nur geringe Abweichungen bei der Bestimmung des Fermi-Niveaus und der Ladungsträgerkonzentration für die unterschiedlichen Proben ergeben, erscheint die Tendenz der Ergebnisse beider Messmethoden zumindest konsistent.

Zusätzlich wurden Proben aus der gleichen Deposition präpariert, um mögliche Differenzen in den elektronischen Eigenschaften zu analysieren. Abbildung 4.24 zeigt den aus den Thermokraftmessungen berechneten Verlauf des temperaturabhängigen Fermi-Niveaus für die Probe 10C207 und 10C207_b (ebenfalls SC: 3,4 %, gleiche Deposition aber anderes Probenstück). Auch hier weicht der Verlauf des Fermi-Niveaus bei den beiden Proben bei höheren Temperaturen voneinander ab. Bei Temperaturen von 400 K liegt das Fermi-Niveau der Probe 10C207_b ca. 30 meV unter dem der Probe 10C207. Wenn von einem ähnlichen Verhalten, wie auch in Abbildung 4.22 skizziert, ausgegangen wird, sollten auch hier höhere Ladungsträgerkonzentrationen messbar sein.

Um dies nachzuweisen, wurden auch für diese beiden Proben Hall-Messungen durchgeführt. Die Ladungsträgerkonzentration in Abhängigkeit von der Temperatur der beiden Proben zeigt Abbildung 4.25. Bei Temperaturen um 400 K weist die Probe mit dem niedrigeren Fermi-Niveau (10C207_b) eine Ladungsträgerkonzentration von $7 \cdot 10^{19} / \text{cm}^3$

4 Ergebnisse und Diskussion

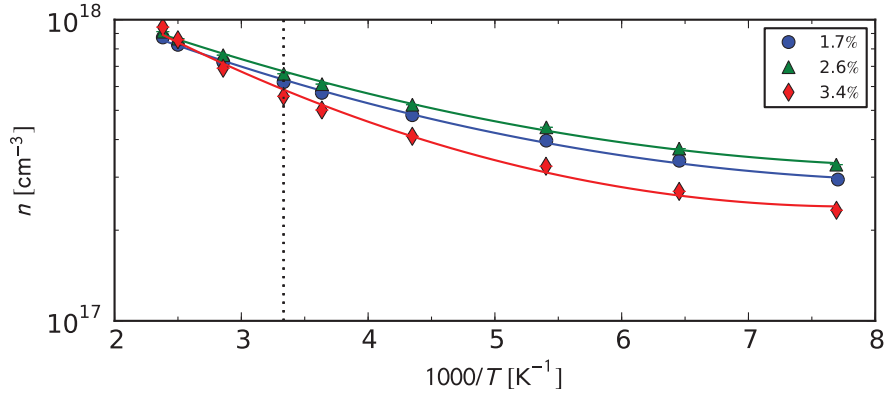


Abbildung 4.23: Ladungsträgerkonzentration in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur für unterschiedliche Silankonzentrationen (siehe Legende).

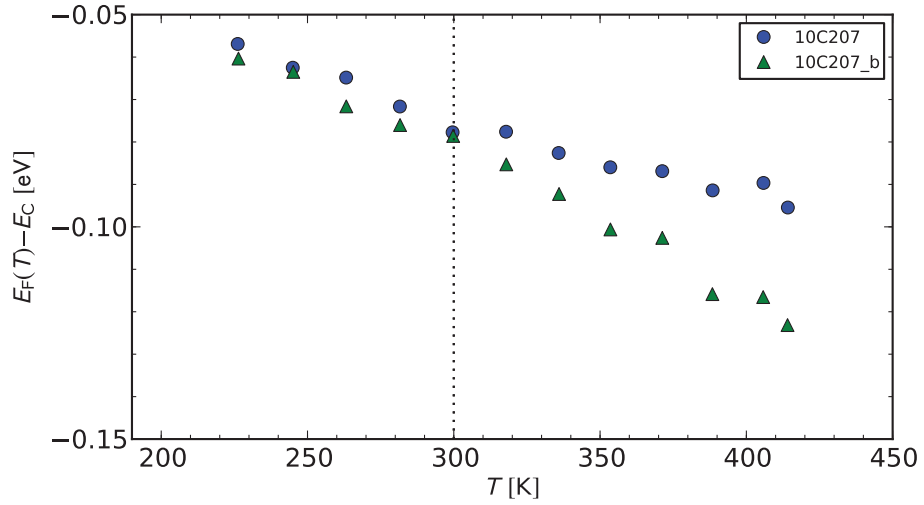


Abbildung 4.24: Fermi-Niveau als Funktion der Temperatur für zwei Proben derselben Deposition.

und damit eine um $2 \cdot 10^{19} / \text{cm}^3$ geringere Ladungsträgerkonzentration als Probe 10C207 auf. Auch hier sind die Ergebnisse der Hall-Effekt-Messung konsistent zu den Ergebnissen der Thermokraft: Selbst bei Proben aus derselben Deposition gibt es offenbar leichte Unterschiede in der Zustandsdichte!

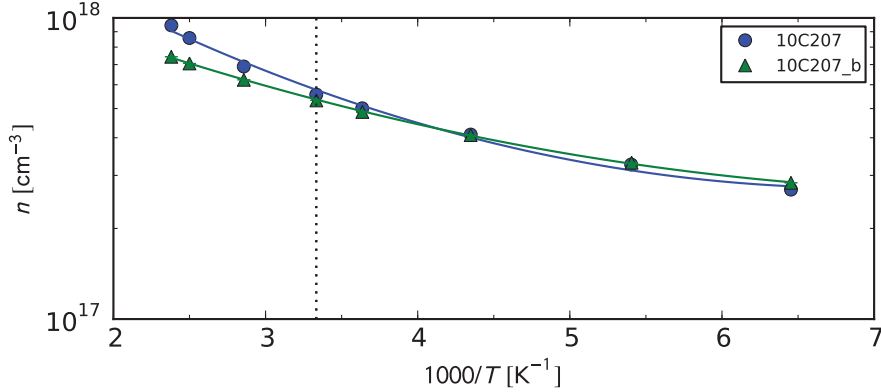


Abbildung 4.25: Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration von der reziproken Temperatur für zwei Proben derselben Deposition.

Effektive Zustandsdichte

Durch die Kombination von Thermokraft- und Hall-Messungen kann auch für diese Proben die effektive Zustandsdichte ermittelt werden. Abbildung 4.26 zeigt die effektive Zustandsdichte als Funktion der Temperatur für unterschiedliche Silankonzentrationen. Auch bei diesen $\mu\text{c-Si}$ -Proben wurde von Streuung an ionisierten Störstellen ausgegangen. Da das Kriterium der Nicht-Entartung $-E - E_F \gg 2k_B T$ erfüllt ist, kann für den Streuterm $A_C = 4$ angenommen werden. Für die Silankonzentration von 3,4 % sind beide Proben, 10C207 und 10C207_b (unterschiedliche Probenstücke aus gleicher Deposition) eingezeichnet. Für die effektive Zustandsdichte sollte im Fall eines idealen Kristalls gelten: $N_C \propto T^{3/2}$. Bei Untersuchung der Steigung fällt auf, dass auch hier einige der Proben einen Wert von ungefähr 1,5 aufweisen (siehe Tabelle 4.3).

Bei den meisten Proben mit abweichendem Temperaturexponenten T^x , wie beispielsweise Probe 10C207, kann aber auch eine Abweichung im Verlauf des temperaturabhängigen Fermi-Niveaus festgestellt werden (siehe oben). Die am wenigsten kristalline Probe ($X_C^{\text{RS}} = 46\%$) mit einer Silankonzentration von 6,9 % und einem großen Abstand vom Fermi-Niveau (siehe Abbildung 4.21) ist möglicherweise durch die stärkere Nähe an der Perkolationsschwelle – nur wenige zusammenhängende kristalline Transportpfade sind vorhanden – besonders „empfindlich“ für lokal hohe Defektkonzentrationen und demzufolge Änderungen in der Zustandsdichte.

In Abbildung 4.27 sind die Proben dieser Serie (Kreuze) und des letzten Abschnitts (Pluszeichen) aufgetragen. Zwei der drei Proben nahe der Perkolationsschwelle weisen

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.3: Exponent der Temperatur der berechneten effektiven Zustandsdichte für eine $\mu\text{C-Si}$ -Silanserie mit einer nominellen Dotierung von 15 ppm

Silankonzentration [%]	Probennummer	T^x	$N_C(RT)[10^{19} \cdot 1/\text{cm}^3]$
1,7	10C209	1,3	1,7
2,6	10C208	0,8	0,9
3,4	10C207	0,5	1,1
3,4	10C207_b	1,6	1,3
4,3	10C206	1,6	1,3
5,1	10C205	1,5	1,6
6,0	10C241	2,0	1,4
6,4	10C243	0,7	1,5
6,9	10C239	0,1	7,1

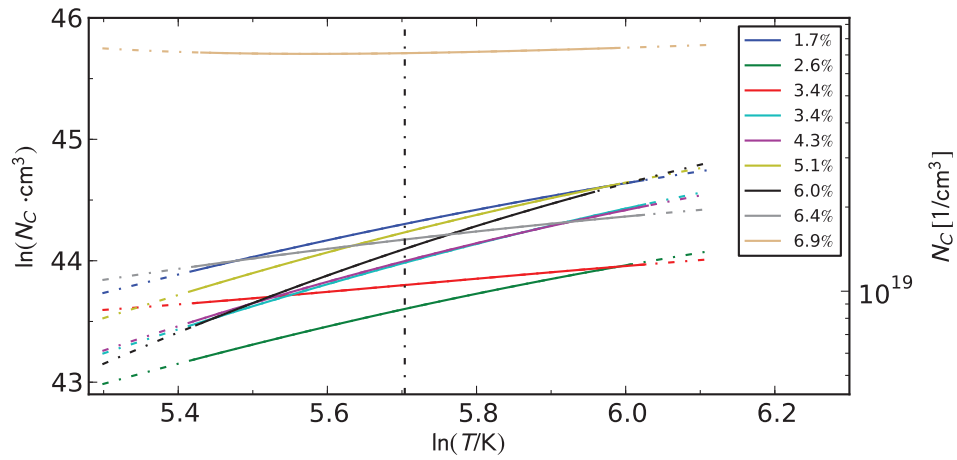


Abbildung 4.26: Effektive Zustandsdichte als Funktion der Temperatur für unterschiedliche Silankonzentrationen (siehe Legende). Proben 10C207 und 10C207_b mit gleichen Depositionsparametern ($SC = 3,4\%$) zeigen ein unterschiedliches Verhalten.

eine wesentlich höhere effektive Zustandsdichte als von dem Modell vorhergesagt auf. Die effektiven Zustandsdichten der restlichen Proben befinden sich – bis auf einige wenige Ausreißer (rot umkreist) – nahe dem erwarteten, in dem Diagramm gestrichelt eingezeichneten, Verlauf $N_C \cdot X_C^{\text{RS}}$. Ursache der zu hohen effektiven Zustandsdichte kann ein „zu kleines μ_H “ sein (Überlagerung normaler / anomaler Hall-Effekt, vgl. auch Erklärungen zu Probe 05B280 auf Seite 88). Dies würde zu große Ladungsträgerkonzentrationen und damit auch zu große effektive Zustandsdichten zur Folge haben.

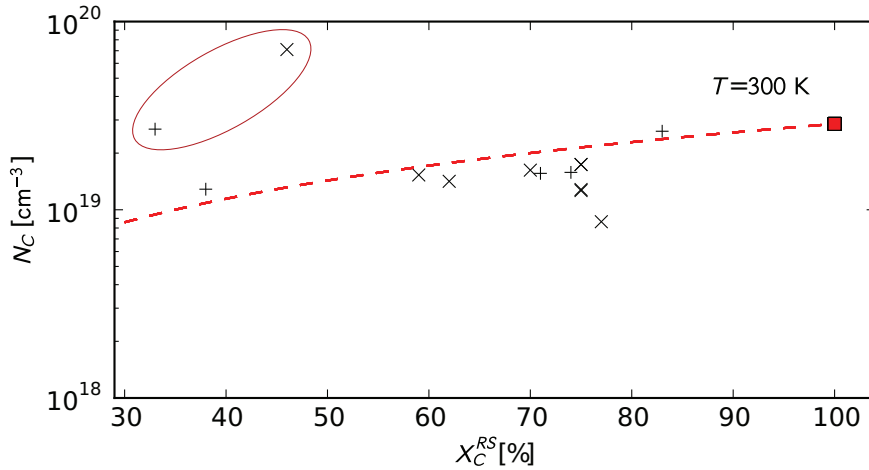


Abbildung 4.27: Effektive Zustandsdichte N_C für Proben aus der 15 ppm-Serie (Kreuze) und der Serie aus Abschnitt 4.1.1 (Pluszeichen) aufgetragen über die Raman-Kristallinität (vgl. auch Abbildung 4.14). Die gestrichelte Linie entspricht $N_C \cdot X_C^{\text{RS}}$.

Sobald viele Defekte im Material auftreten – dies beeinflusst wie bereits gesehen auch den Verlauf des Fermi-Niveaus –, sind auch Abweichungen vom Modell des kristallinen Halbleiters zu erwarten. Die Temperaturexponenten der effektiven Zustandsdichte bestätigen dieses Modell.

4.1.3 $\mu\text{c-Si}$ -Proben mit variablem Fermi-Niveau

Als Alternative zur Verschiebung des Fermi-Niveaus durch Dotierung bietet sich die Erzeugung von zusätzlichen Defekten durch Elektronenbeschuss an (siehe Abschnitt 3.5). Hierbei entstehen durch die Bestrahlung mit Elektronen zusätzliche Dangling Bonds, die durch Elektronen besetzt werden. Die Defekte verringern also die Anzahl der freien Ladungsträger und das Fermi-Niveau sinkt. Der Vorteil hier liegt in der Untersuchung von ein und derselben Probe bei verschiedenen Positionen des Fermi-Niveaus. Die Defekte können durch mehrere Temperschritte nach und nach ausgeheilt werden und das Fermi-Niveau steigt wieder an.

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.4: μ c-Si-Proben mit variablem Fermi-Niveau

Probennummer	Kristallinität [%]	Dotierung [ppm]	σ_{depo} [S/cm]	$\sigma_{\text{ausgeheilt}}$ [S/cm]
05B280	28	5	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$
06B053	28	50	$9 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-4}$
06B165	28	150	n/v ¹	$5 \cdot 10^{-2}$
06B055	78	50	$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 4.4 listet die hier untersuchten elektronenbestrahlten mikrokristallinen Siliziumproben auf. Nach jedem Tempersschritt wurden Thermokraft- und Hall-Messungen durchgeführt. Durch Ein- und Ausbau kann es zwischen den Messungen zu einem partiellen Ausheilen der Defekte kommen. Die elektronischen Eigenschaften der jeweiligen Proben des gleichen Tempersschritts bei Thermokraft- und Hall-Messung müssen daher nicht übereinstimmen. Die Reduktion der Defektdichte mit jedem Tempersschritt wird insbesondere bei Betrachtung der Q-Funktion deutlich.

Drei der Proben besitzen mit ca. 28 % einen geringen kristallinen Anteil, der gerade die Grenze zwischen amorphen und kristallinen Transporteigenschaften darstellt. Unterschiedliche Dotierung der Proben führt nach dem Ausheilen außerdem zu verschiedenen „Endpositionen“ des Fermi-Niveaus.

Der kristalline Anteil der vierten Probe ist mit ungefähr 78 % bereits sehr hoch. Unter der Annahme einer Perkolationsschwelle von 30 % sollten bei dieser Probe die kristallinen Eigenschaften den Transport dominieren.

Untersuchungen an der amorph-mikrokristallinen Schwelle

In den folgenden drei Abschnitten werden die Ergebnisse von drei elektronenbestrahlten Proben präsentiert, die jeweils eine Raman-Kristallinität von ungefähr 28 %, d. h. nahe der Perkolationsschwelle, aufweisen. Dotierungen von 5, 50 und 150 ppm werden untersucht.

Dotierung mit 5 ppm (Probe 05B280)

In Abbildung 4.28 ist die Thermokraft als Funktion der Temperatur der Probe 05B280 nach mehreren Tempersschritten zu sehen. Bei Tempersschritten unterhalb von 400 K nimmt der Betrag der Thermokraft mit abnehmender Temperatur zu. Bei jedem Tempersschritt führt das Ausheilen von Defekten zur Verringerung der Thermokraft. Die durch lichtinduzierte Degradation in [162] beschriebenen Defekte sind vergleichbar mit den künstlichen Defekten aus der Elektronenbestrahlung. Oberhalb von $T_a = 400$ K ist keine Temperaturabhängigkeit der Thermokraft mehr erkennbar. Bei Messungen nach den jeweiligen Tempersschritten sinkt der Absolutwert der Thermokraft bei Raumtemperatur erst von ca. $1080 \mu\text{V/K}$ auf $780 \mu\text{V/K}$ ab. Mit einem weiteren Tempersschritt bei 440 K steigt der Absolutwert der Thermokraft wieder. Die Messungen nach dem letzten

¹Daten liegen nicht vor.

Temperoschritt bei 460 K ergeben keine nennenswerte Veränderung von Thermokraft und Leitfähigkeit und sind zur besseren Übersichtlichkeit in Abbildungen 4.28 und 4.29 nicht eingezeichnet.

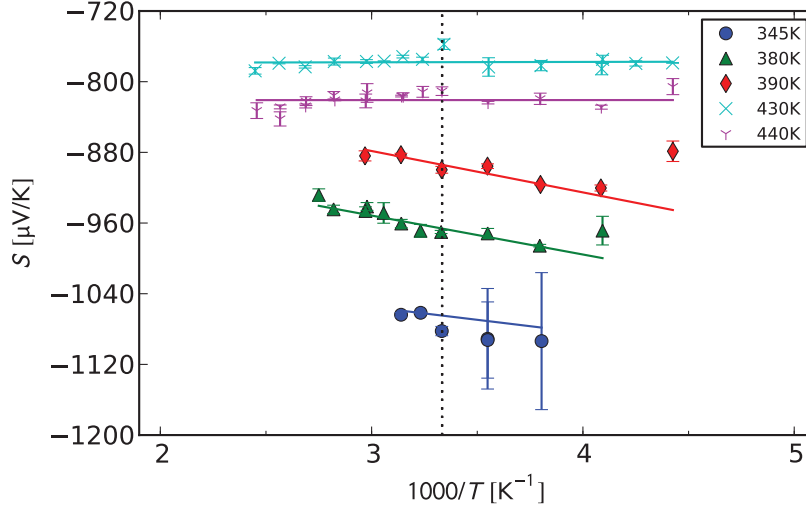


Abbildung 4.28: 05B280: Thermokraft gegen reziproke Temperatur.

Die Leitfähigkeit in Abbildung 4.29 steigt nach jedem Temperoschritt, allerdings oberhalb von $T_a = 430$ K nur noch minimal. Insgesamt ändert sich die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur zwischen den Messungen nach Elektronenbestrahlung und im ausgeheilten Zustand um drei Größenordnungen.

Um die Ursachen für das etwas ungewöhnliche Verhalten von Thermokraft und Leitfähigkeit oberhalb von 430 K genauer zu untersuchen, wird die Q-Funktion in Abbildung 4.30 für diese Probe dargestellt. Die Steigung E_Q , die im Modell von Overhof und Beyer [108] ein Maß für die Größe der Potentialfluktuationen ist, nimmt mit jedem Temperoschritt ab. Dieses Verhalten wurde auch bei lichtinduzierten degradierten Proben beobachtet [162].

Die Abnahme der Potentialfluktuationen kann hierbei folgendermaßen erklärt werden: Die Defekte führen zur Reduktion der Ladungsträgerkonzentration und damit zur Absenkung des Fermi-Niveaus. Dies zeigt sich auch bei den hier mittels Hall-Effekt untersuchten Proben. Wenn nun durch Ausheilen der Defekte das Fermi-Niveau steigt, kommt es zu einer stärkeren Abschirmung der Ladungen und die Potentialfluktuationen werden kleiner (vgl. auch Abschnitt 2.2.6, Abschnitt 2.2.7 und Abbildung 2.13). Bei lichtinduzierter Degradation oder durch Elektronenbestrahlung, wie im Fall dieser Proben, sinkt das Fermi-Niveau also, die Abschirmung der Ladungen nimmt ab, wodurch die Potentialfluktuationen verstärkt werden, und folglich nimmt die Steigung der Q-Funktion zu.

Nach dem Temperoschritt bei 440 K ändert sich E_Q kaum mehr (siehe Tabelle 4.5). Der

4 Ergebnisse und Diskussion

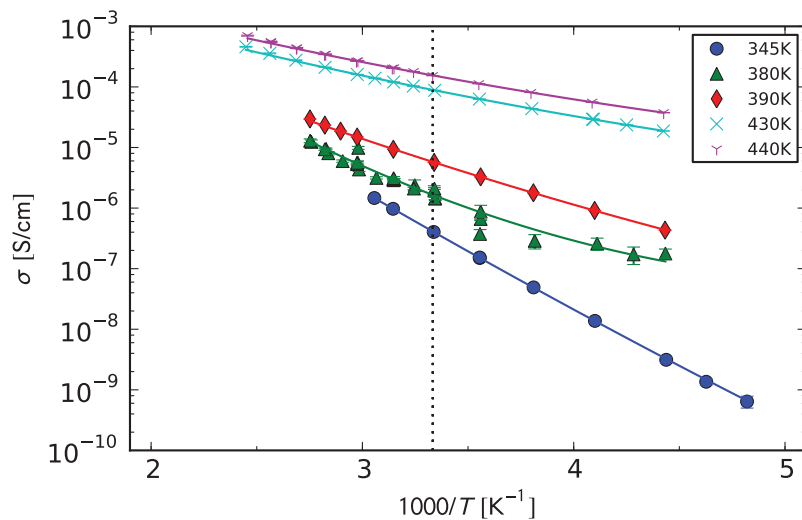


Abbildung 4.29: 05B280: Leitfähigkeit gegen reziproke Temperatur.

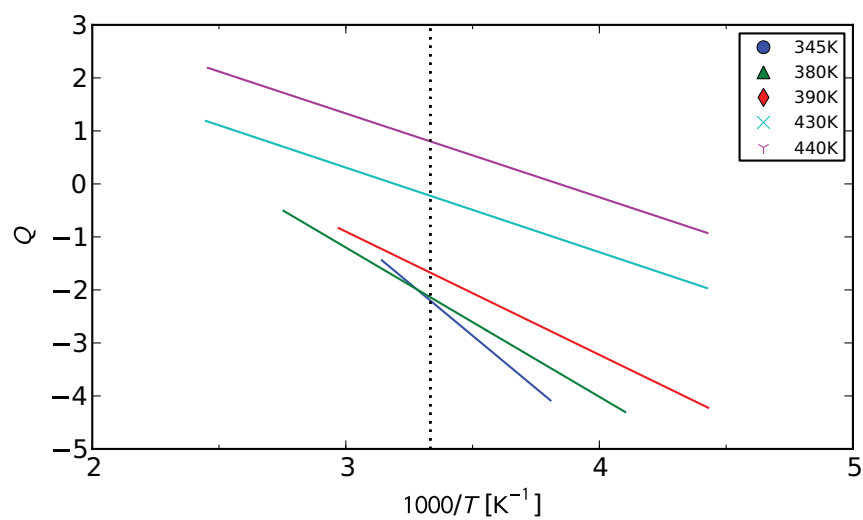


Abbildung 4.30: 05B280: Die Steigung der Q-Funktion nimmt nach den ersten Temper- schritten ab und bleibt danach konstant.

Tabelle 4.5: Höhe der Potentialfluktuationen E_Q als Funktion der Tempertemperatur der Probe 05B280

Tempertemperatur [K]	345	380	390	430	440
E_Q [meV]	340	240	200	140	140

Absolutwert der Q-Funktion nimmt jedoch zu. Diese Verschiebung von Q bzw. die starke Zunahme des Betrags der Thermokraft ist wahrscheinlich die Folge von Oberflächeneffekten. Vorstellbar wäre eine hochleitfähige Schicht an der Oberfläche, die bei höheren Temperaturen verschwindet. Eine sehr dünne Schicht mit einer sehr kleinen Thermokraft würde dann die vorigen Messungen gemäß Gleichung 4.2 verfälschen. Oberhalb von 430 K würde der Anteil dieser Schicht stark abnehmen. Unter dieser Annahme spiegeln die Messungen nach der Temperung bei 440 K die elektronischen Eigenschaften des Volumenmaterials wieder.

Beim Vergleich vor der Elektronenbestrahlung und nach den Temperschritten zeigt sich außerdem, dass die Leitfähigkeit ungefähr eine Größenordnung unterhalb des ursprünglichen Zustandes nach der Deposition bleibt. Thermokraftmessungen dieser Probe vor der Elektronenbestrahlung existieren nicht.

Da auch Hall-Messungen vor und nach der Bestrahlung vorliegen ist es möglich, Beweglichkeit und Ladungsträgerkonzentration zu vergleichen: Abbildung 4.31 zeigt nach dem letzten Temperschritt bei 460 K eine um den Faktor 3 reduzierte Beweglichkeit und eine um 50 % kleinere Ladungsträgerkonzentration im Vergleich zur Messung vor der Elektronenbestrahlung. Der Verlauf der beiden Messgrößen unterscheidet sich kaum.

Für die bestrahlte Probe war die Hall-Beweglichkeit für die Tempertemperaturen unterhalb des Temperschritts von 460 K sehr klein und die Messungen zeigten zum Teil ein anomales Vorzeichen. Für die Messungen nach dem Temperschritt bei 460 K ergab sich bei allen Messungen ein negatives Vorzeichen. Hier kann also von überwiegend kristallinen Transporteigenschaften ausgegangen werden.

Ein möglicher Grund für die Abweichungen von Hall-Beweglichkeit und Ladungsträgerkonzentration vor der Bestrahlung und nach der Temperung in Abbildung 4.31 ist folgender: Möglicherweise sind lokal kristalline Strukturen durch die hochenergetischen Elektronen zerstört worden. Die Bestrahlung mit Elektronen dient in anderen Forschungsbereichen auch zur Herstellung von sogenannten „Divacancies“ (doppelte Leerstellen), die die elektronischen Eigenschaften des Siliziums verändern [163]. In der Regel können diese strukturellen Veränderungen erst bei sehr hohen Temperaturen wieder rückgängig gemacht werden. Einige bei der Bestrahlung entstandene Divacancy-Defekte konnten möglicherweise auch oberhalb von Temperaturen von 460 K nicht ausgeheilt werden.

Die Tatsache, dass die Hall-Beweglichkeit nach der Elektronenbestrahlung kleiner als vorher ist und außerdem ein anomales Vorzeichen aufweist, lässt weitere Schlüsse zu:

Durch zusätzliche Defekte könnte nicht nur die Lage des Fermi-Niveaus, sondern auch der Transport selber verändert werden. Möglicherweise existieren zwei Transportpfade. Der Transport mit dem „richtigen“ Vorzeichen findet durch Bandzustände statt und die

4 Ergebnisse und Diskussion

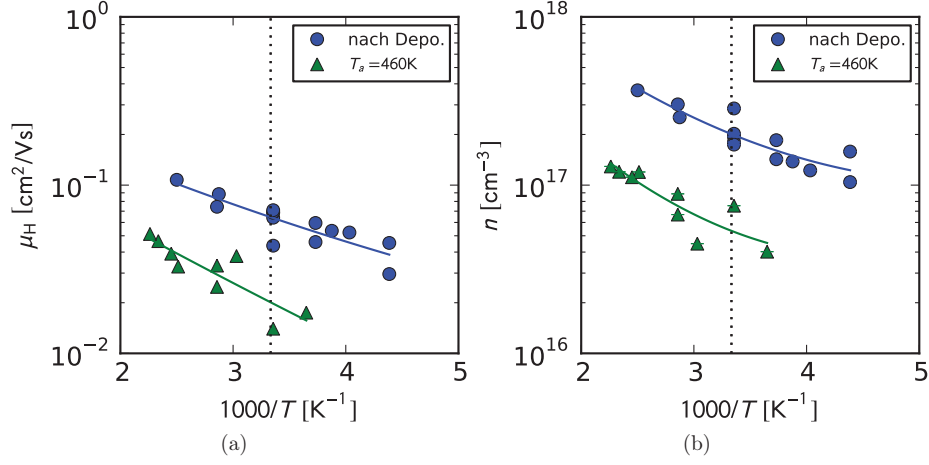


Abbildung 4.31: Beweglichkeit (a) und Ladungsträgerkonzentration (b) der Probe 05B280 direkt nach der Deposition und nach Elektronenbestrahlung und einem 460 K Temperschnitt.

Ladungsträger besitzen die Beweglichkeit μ_1^R , wohingegen Transport durch Hopping zu einem anomalem Vorzeichen mit $\mu = \mu_2^F$ führt.

Aus den Verhältnissen der Leitfähigkeiten der Transportpfade zu der Gesamtleitfähigkeit (σ_1/σ bzw. σ_2/σ) berechnet sich die Hall-Beweglichkeit μ_H folgendermaßen:

$$\mu_H = \frac{\sigma_1}{\sigma} \cdot \mu_1^R + \frac{\sigma_2}{\sigma} \cdot \mu_2^F. \quad (4.6)$$

Beim Ausheilen der Defekte durch weitere Temperschnitte könnte sich der dominierende Transportpfad ändern. Im Fall dieser Probe würde also nach der Bestrahlung die Beweglichkeit μ_2^F mit „falschem“ Vorzeichen μ_H dominieren. Mit höheren Temperaturen T_a nimmt μ_H , wie in Abbildung 4.32 zu sehen, zu, bis der ursprüngliche Zustand („nicht“ bestrahlt) erreicht wird. Der Transport findet jetzt hauptsächlich über Bandzustände mit $\mu = \mu_1^R$ statt.

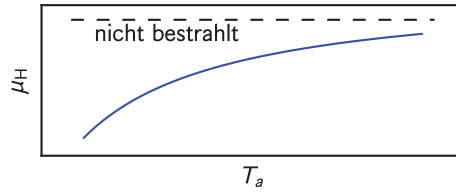


Abbildung 4.32: Hall-Beweglichkeit als Funktion der Tempertemperatur.

Das Modell mit unterschiedlichen Transportpfaden kann jedoch noch eine weitere

Erklärung liefern: Obwohl drei der elektronenbestrahlten Proben die gleiche Raman-Kristallinität X_C^{RS} aufweisen, tritt der anomale Hall-Effekt nur bei den Proben mit niedrigeren Dotierungen (05B280 und 06B053) auf. Bei den Proben 05B280 mit 5 ppm und 06B053 mit 50 ppm ist davon auszugehen, dass das Verhältnis σ_1/σ kleiner als bei der Probe 06B165 mit 150 ppm ist und daher μ_H stärker durch μ_2^F beeinflusst wird. Die Proben 06B053 und 06B165 werden im Folgenden diskutiert.

Dotierung mit 50 ppm (Probe 06B053)

Aufgrund des hohen Gesamtwiderstandes der Probe 06B053 vor der ersten Temperung gestalten sich die Thermokraftmessungen sehr schwierig (siehe Abschnitt 3.7). Abbildungen 4.33a und 4.33b zeigen Thermokraft und Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur. Der Absolutwert der Thermokraft sinkt bei dieser Probe kontinuierlich mit jedem Tempersschritt von ungefähr 1000 $\mu\text{V/K}$, nach der ersten Temperung, bis auf 850 $\mu\text{V/K}$ nach dem Tempersschritt bei 410 K. Parallel dazu steigt auch die Leitfähigkeit der Probe von 10^{-7} S/cm auf über 10^{-4} S/cm. Weitere Tempersritte bei 430 und 450 K führen nur zu geringfügig abweichenden Messwerten und sind hier zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet.

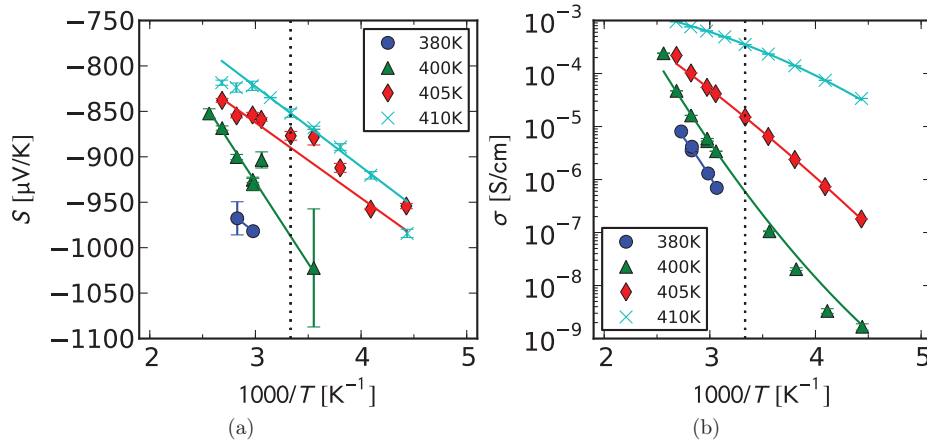


Abbildung 4.33: Thermokraft (a) und Leitfähigkeit (b) der Probe 06B053 nach Elektronenbestrahlung und Tempersritten bei 380, 400, 405 und 410 K.

Die Q-Funktion in Abbildung 4.34 zeigt ein ähnliches Verhalten wie bei den vorher diskutierten Proben. Mit jedem Tempersschritt nimmt auch E_Q ab (siehe Tabelle 4.6). Da für den Tempersschritt bei 380 K nur zwei Thermokraftmessungen vorlagen, ist die Berechnung von E_Q in diesem Fall mit größeren Fehlern behaftet. Auch diese Daten sprechen also für eine deutliche Abnahme der Defektkonzentration mit jedem Tempersschritt. Die Konzentration der nicht mobilen Ladungsträger nimmt mit jedem Tempersschritt

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.6: Höhe der Potentialfluktuationen E_Q als Funktion der Tempertemperatur der Probe 06B053

Tempertemperatur [K]	380	400	405	410
E_Q [meV]	470	470	270	70

ab, während die Konzentration zum Ladungsträgertransport beitragender Elektronen zunimmt.

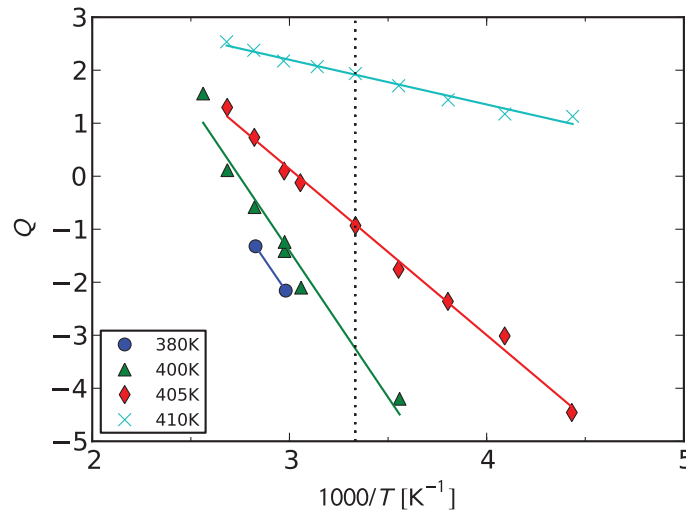


Abbildung 4.34: Q-Funktion als Funktion der Temperatur für Probe 06B053 nach Tempersritten bei 380, 400, 405 und 420 K.

Sinnvolle Hall-Messungen sind erst nach dem Temperschnitt bei 410 K möglich. Alle Messungen weisen ein anomales Hall-Vorzeichen auf. Trotz des, für eine amorphe Probe, recht hohen kristallinen Anteils dominieren die amorphen Bereiche zwischen den Kristalliten die elektronischen Eigenschaften. Abbildung 4.35a und 4.35b zeigen Hall-Beweglichkeit und Ladungsträgerkonzentration als Funktion der Temperatur für Probe 06B053. Bei Raumtemperatur beträgt die Hall-Beweglichkeit nach dem Temperschnitt bei 410 K $6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und nimmt nur leicht nach dem nächsten Temperschnitt bei 430 K zu. Allerdings verändert sich die Aktivierungsenergie der Beweglichkeit E_μ , die durch eine lineare Anpassung der Daten in Abbildung 4.35a berechnet werden kann. E_μ steigt von ungefähr 10 auf 30 meV. Auch die errechnete Ladungsträgerkonzentration verändert sich nach dem weiteren Temperschnitt nur wenig. Bei Raumtemperatur steigt die Ladungsträgerkonzentration von $4 \cdot 10^{16} / \text{cm}^3$ auf $8 \cdot 10^{16} / \text{cm}^3$ und überstreicht von 150 K bis 420 K ungefähr vier Größenordnungen.

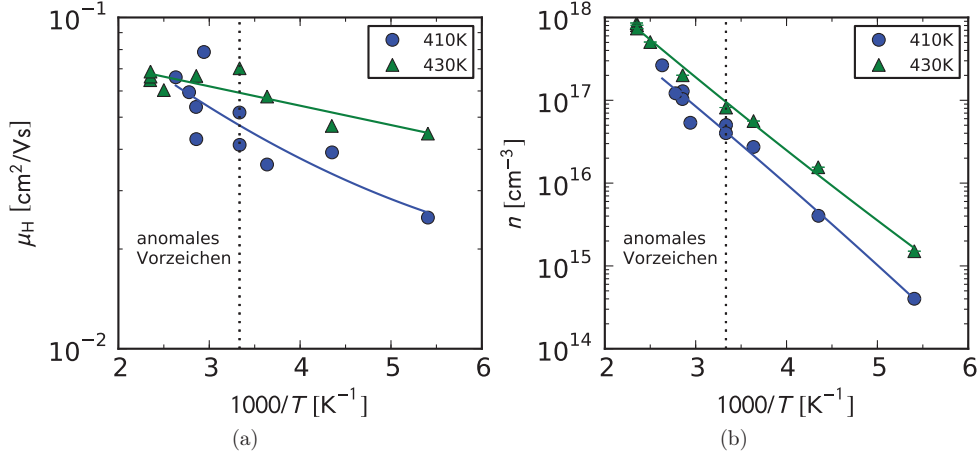


Abbildung 4.35: Beweglichkeit (a) und Ladungsträgerkonzentration (b) der Probe 06B053 nach Elektronenbestrahlung und Temperschritten bei 410 und 430 K.

Dotierung mit 150 ppm (Probe 06B165)

Probe 06B165 ist mit 150 ppm dotiert (vgl. auch Tabelle 4.4). Abbildung 4.36a zeigt die Thermokraft als Funktion der Temperatur. Nach jedem Temperschritt (323 bis 420 K) nimmt der Absolutwert der Thermokraft ab, die Konzentration der am Ladungsträgertransport beteiligten Elektronen nimmt zu. Bei Raumtemperatur sinkt der Betrag der Thermokraft von $500 \mu\text{V/K}$ auf $370 \mu\text{V/K}$. Auch hier sorgt das Ausheilen von Defekten für ein Ansteigen des Fermi-Niveaus, das aufgrund der hohen Dotierung aber bereits im Bereich des Leitungsbandes liegt.

Abbildung 4.36b zeigt die Leitfähigkeit der Probe nach denselben Temperschritten. Die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur steigt um weniger als eine Größenordnung und damit wesentlich geringer als beispielsweise bei Probe 06B053. Auch die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit E_σ liegt mit ungefähr 50 meV nur bei ungefähr der Hälfte von der der Probe 06B053. Aufgrund der geringeren thermischen Aktivierung der Leitfähigkeit und der Position des Fermi-Niveaus ist davon auszugehen, dass auch die Ladungsträgerkonzentration nur eine schwache Temperaturabhängigkeit aufweist.

Unter der Annahme konstanter Ladungsträgerkonzentration und $N_C \propto T^{3/2}$ sollte daher für die Thermokraft gelten (vgl. auch Gleichung 2.64):

$$\begin{aligned}
 S &= -\frac{k_B}{|e|} [A_C + \ln n - \ln N_C] \\
 &= -\frac{3}{2} \frac{k_B}{|e|} \ln T + \text{const.}
 \end{aligned} \tag{4.7}$$

4 Ergebnisse und Diskussion

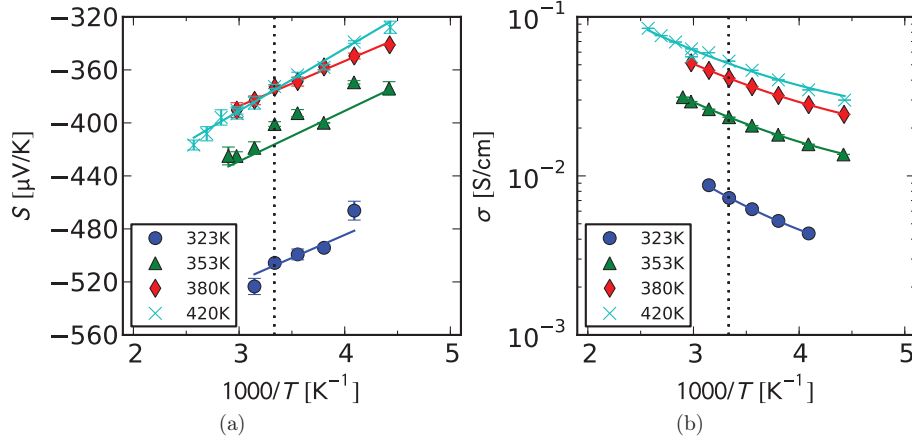


Abbildung 4.36: Thermokraft (a) und Leitfähigkeit (b) der Probe 06B165 nach Elektronenbestrahlung und Temperschritten bei 323, 353, 380 und 420 K.

Tabelle 4.7: Steigung der Ausgleichsgeraden bei Auftragung der Thermokraft gegen den Logarithmus der Temperatur der Probe 06B165

Temperschnitt [K]	323	353	380	420
Steigung $\cdot \frac{k_B}{ e }$	1,5	1,5	1,4	1,9

Durch die Auftragung der Thermokraft gegen den Logarithmus der Temperatur kann dies überprüft werden. Die Steigungen für die jeweiligen Temperschritte in Tabelle 4.7 entsprechen somit den Erwartungen (vgl. auch Abschnitt 4.2). Nur nach dem letzten Temperschnitt bei 420 K liegt die Steigung etwas über dem Wert von dem für kristallines Silizium. Allerdings werden hier bei der linearen Anpassung zusätzlich die Messungen oberhalb von 350 K berücksichtigt. Möglicherweise weicht in diesem Energiebereich die Zustandsdichte $D(E)$ aufgrund von zusätzlichen Defekten stärker vom Verlauf der Zustandsdichte bei kristallinem Silizium ab.

Wie auch bei der vorherigen Probe, kann auch bei Probe 06B165 eine leichte Abnahme von E_Q nach der ersten Temperung in Abbildung 4.38 und Tabelle 4.8 beobachtet werden. Ein weiterer Temperschnitt über 350 K hinaus scheint die Defektdichte kaum weiter zu verändern. Der leichte Anstieg der Steigung der Q-Funktion nach dem letzten Temperschnitt bei 420 K kann mit der Abdeckung eines größeren Messbereichs durch die Temperung bei höheren Temperaturen erklärt werden. Die leichte Verschiebung der Q-Funktion in Ordinatenrichtung wird möglicherweise auch hier durch Oberflächeneffekte verursacht (siehe Probe 05B280).

Thermokraft- und Hall-Messungen zusammen ergeben für diese Probe ein konsistentes Bild. Die Ladungsträgerkonzentration (siehe Abbildung 4.39b) nach den einzelnen Temperschritten ist, wie bereits durch den Verlauf der Thermokraft vermutet, praktisch tem-

4.1 Untersuchungen an n-dotiertem $\mu\text{-Si}$

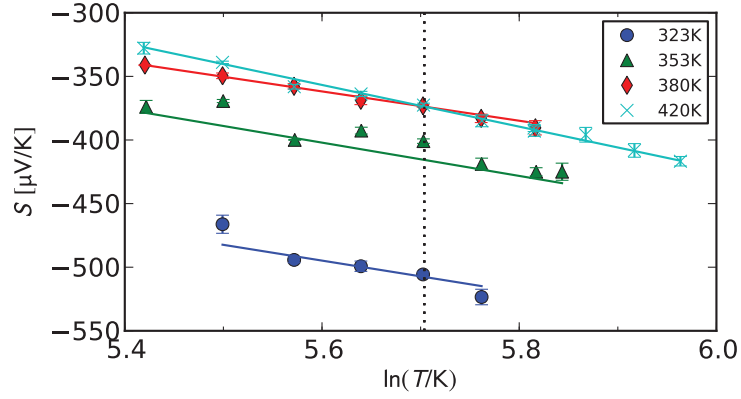


Abbildung 4.37: Thermokraft der Probe 06B165 als Funktion der Temperatur nach Temperstritten bei 323, 353, 380 und 420 K (logarithmische Darstellung).

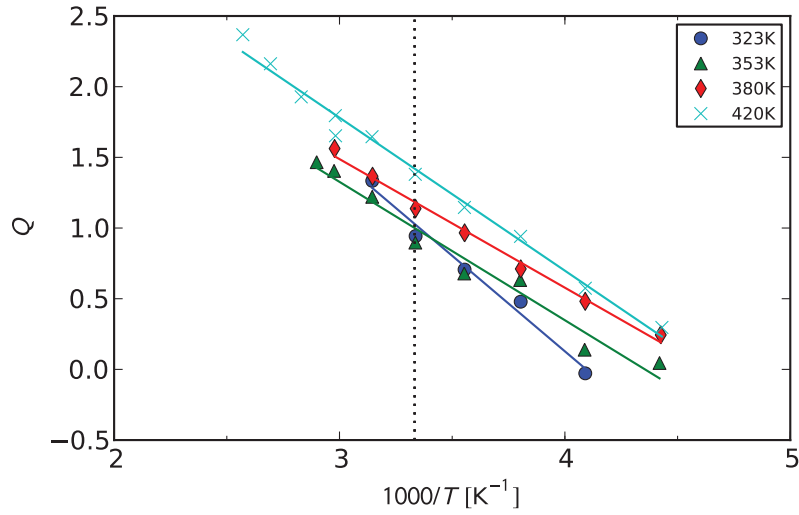


Abbildung 4.38: Q-Funktion als Funktion der Temperatur für Probe 06B165 nach Temperstritten bei 323, 353, 380 und 420 K.

Tabelle 4.8: Höhe der Potentialfluktuationen E_Q als Funktion der Tempertemperatur der Probe 06B165

Tempertemperatur [K]	323	353	380
E_Q [meV]	120	90	80

4 Ergebnisse und Diskussion

peraturunabhängig. Aber auch der Absolutwert der Ladungsträgerkonzentration nimmt nur leicht von 10^{18} /cm^3 bis auf ungefähr $3 \cdot 10^{18} \text{ /cm}^3$ zu. Die Beweglichkeit als Funktion der Temperatur in Abbildung 4.39a beschreibt den schon bekannten leicht gekrümmten Verlauf. Die Beweglichkeit bei Raumtemperatur nimmt nur leicht von $7 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf $10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ zu.

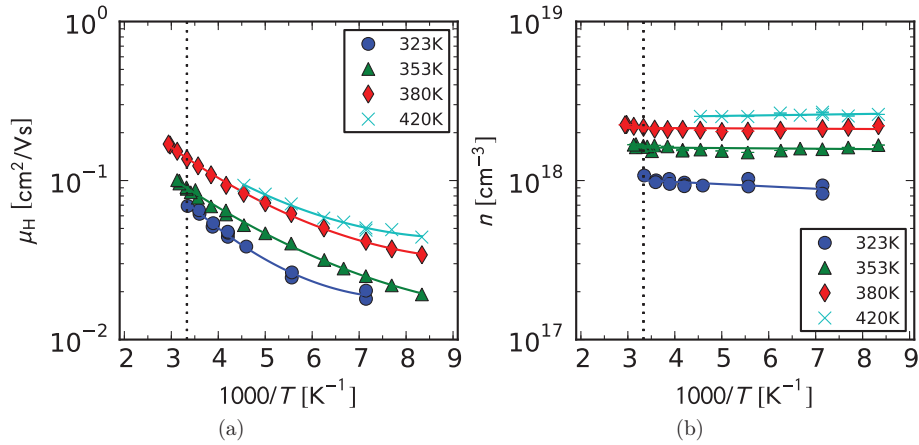


Abbildung 4.39: Hall-Beweglichkeit (a) und Ladungsträgerkonzentration (b) der Probe 06B165 nach Elektronenbestrahlung und Temperschriften bei 323, 353, 380 und 420 K.

Insbesondere die Aktivierung der Q-Funktion, aber auch die nur leichten Veränderungen der Raumtemperaturbeweglichkeit, legen nahe, dass entweder

1. vor der ersten Messung nur wenige Defekte in der Probe vorhanden waren bzw. schon wieder ausgeheilt wurden oder
2. die wesentliche höhere Dotierung der Probe nur zu einem relativ (gemessen an der hohen absoluten Anzahl der Ladungsträger) geringen, durch Defekte verursachten, Verlust an für den Transport relevanten Ladungsträgern geführt hat.

Die Veränderung der Ladungsträgerkonzentration um ungefähr 10^{18} /cm^3 und die hierbei angenommene Abnahme der Defektkonzentration in der gleichen Größenordnung spricht jedoch eher für die geringere relative Reduktion der Ladungsträger im Material durch die Elektronenbestrahlung. Bei Bestrahlung mit gleicher Intensität ist die absolute Verschiebung des Fermi-Niveaus aufgrund der höheren Zustandsdichte oberhalb des Fermi-Niveaus wesentlich geringer als bei nur sehr schwach dotierten Proben (vgl. auch die Abnahme der Leitfähigkeit von Proben unterschiedlicher Dotierungen nach Bestrahlung in [150]).

Probe mit hoher Kristallinität (Probe 06B055)

Die folgende Probe besitzt – im Gegensatz zu den drei vorherigen Proben – einen hohen kristallinen Anteil von ungefähr 78 %. Die Dotierung liegt bei 50 ppm.

Probe 06B055 ist während des Ausbaus nach der Thermokraftmessung und dem Temperschritt bei 380 K im Thermokraftaufbau zerbrochen und stand daher nicht mehr für weitere Messungen zur Verfügung.

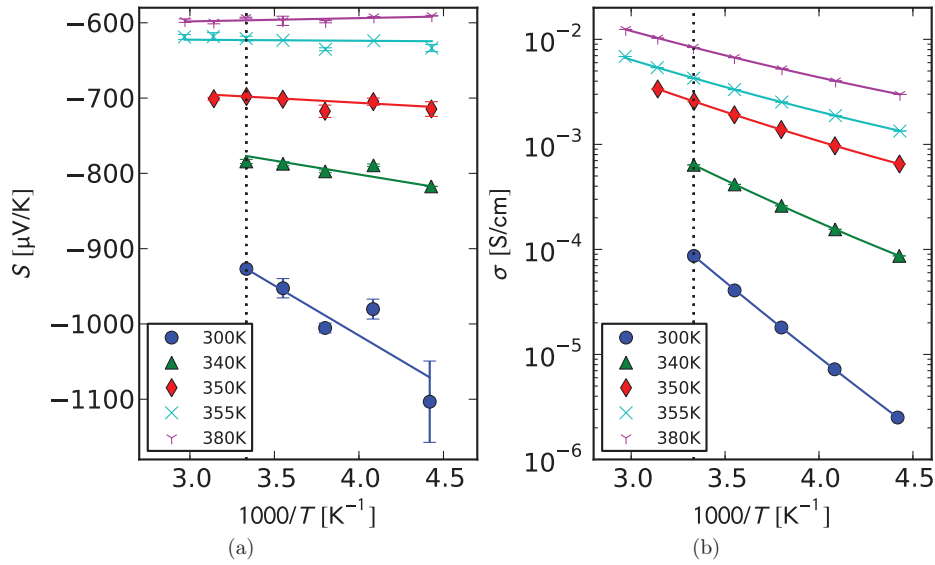


Abbildung 4.40: Thermokraft (a) und Leitfähigkeit (b) der Probe 06B055 nach Elektronenbestrahlung und Temperschritten bei 300, 340, 350, 355 und 380 K.

Abbildung 4.40a und 4.40b zeigen Thermokraft und Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur bei den jeweiligen Temperschritten. Die Abnahme der Thermokraft wird auch hier von einer Abnahme der Defektkonzentration und der daraus folgenden Verschiebung des Fermi-Niveaus in Richtung des Leitungsbandes bedingt. Der Absolutwert der Thermokraft sinkt bei Raumtemperatur von 930 auf 600 $\mu\text{V/K}$. Die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur steigt um zwei Größenordnungen von 10^{-4} auf 10^{-2} S/cm.

Die Abnahme der Potentialfluktuationen bei Ausheilen der Defekte wird für diese Probe in Abbildung 4.41 und Tabelle 4.9 dargestellt. Die Steigung sinkt von 140 meV auf 90 meV. Gleichzeitig ist auch hier nach dem ersten Temperschritt und nach der Temperung bei 380 K eine Verschiebung in Ordinatenrichtung – vermutlich nach Abnahme von Oberflächeneffekten – in Abbildung 4.41 zu erkennen. Eine Schicht mit anderer Leitfähigkeit, die nach Temperung nicht mehr zum Ladungstransport beiträgt, würde das Ergebnis verfälschen.

4 Ergebnisse und Diskussion

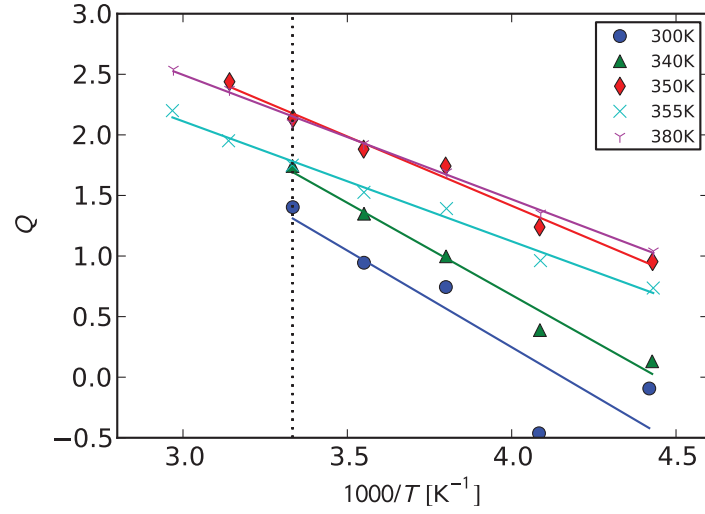


Abbildung 4.41: Q-Funktionen der Probe 06B055 nach Temperschritten bei 300, 340, 350, 355 und 380 K.

Tabelle 4.9: Höhe der Potentialfluktuationen E_Q als Funktion der Tempertemperatur der Probe 06B055

Tempertemperatur [K]	300	340	350	355	380
E_Q [meV]	140	130	100	90	90

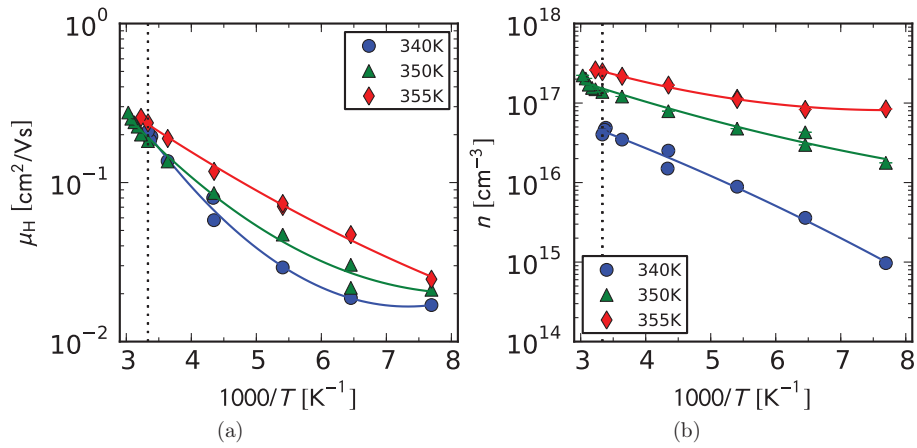


Abbildung 4.42: Hall-Beweglichkeit (a) und Ladungsträgerkonzentration (b) der Probe 06B055 nach Elektronenbestrahlung und Temperschritten bei 340, 350 und 355 K.

Abbildung 4.42 zeigt Hall-Beweglichkeit und Ladungsträgerkonzentration für die ersten drei Temperschritte bei 340, 350 und 355 K. Unterhalb von 340 K waren aufgrund eines sehr schwachen und schwankenden Spannungssignals keine Hall-Messungen möglich. Die Beweglichkeit bei Raumtemperatur ändert sich durch das Ausheilen der Defekte praktisch kaum. Unterhalb der Raumtemperatur nimmt die Beweglichkeit mit jedem Temperschritt leicht zu. Die Defektkonzentration beeinflusst also insbesondere die Ladungsträgerkonzentration (siehe Abbildung 4.42b). Die Ladungsträgerkonzentration bei Raumtemperatur nimmt bei Temperung fast um eine Größenordnung auf über $2 \cdot 10^{17} / \text{cm}^3$ zu. Durch die Elektronenbestrahlung wurde die Defektkonzentration also um mindestens $2 \cdot 10^{17} / \text{cm}^3$ erhöht. Aufgrund der Beschädigung beim Ausbau der Probe 06B055 konnten nach dem Temperschritt $T_a = 380$ K keine weiteren Hall-Messungen durchgeführt werden.

Die ursprüngliche Ladungsträgerkonzentration vor der Elektronenbestrahlung liegt allerdings noch ungefähr um den Faktor 4 höher als nach dem Ausheilen der Defekte. Die Beweglichkeit der Ladungsträger vor der Bestrahlung entspricht dagegen der Beweglichkeit nach der Elektronenbestrahlung. (Es liegt nur Daten zum Hall-Effekt bei Raumtemperatur vor.) Es ist daher anzunehmen, dass die Elektronenbestrahlung zu einer strukturellen Veränderung, ähnlich wie bei Probe 05B280, geführt hat, die durch die Temperung nicht vollständig rückgängig gemacht werden konnte (vgl. auch Seite 87).

Vergleich des Fermi-Niveaus zwischen Proben mit zusätzlichen Defekten und μ c-Si-Proben mit unterschiedlicher Dotierung

Um den Effekt der Elektronenbestrahlung zu verdeutlichen, wird das aus der Thermokraft berechnete Fermi-Niveau als Funktion der Temperatur für verschiedene Temperschritte berechnet und mit dem nicht-elektronenbestrahlten Proben mit vergleichbarer Kristallinität verglichen.

Abbildung 4.43 zeigt die unterschiedlichen Positionen des Fermi-Niveaus für Probe 06B055 (50 ppm) und die Proben 10C206 (15 ppm) und 01B415 (10 ppm). Die Raman-Kristallinität liegt bei allen Proben zwischen 75 und 83 %.

Der Abstand vom Leitungsband liegt bei Raumtemperatur sowohl bei der Probe 06B055 nach dem Temperschritt bei 340 K als auch bei Probe 01B415 (ohne Elektronenbestrahlung) bei ungefähr 130 meV. Durch Defekte bei Probe 06B055 sollten, ausgehend von einer Dotierung von 50 ppm, also ca. $2 \cdot 10^{18}$ Ladungsträger/ cm^3 gebunden sein bzw. noch nicht thermisch aktiviert. Bei gleichen Zustandsdichten der Proben sollten auch ähnlich viele Ladungsträger für den elektrischen Transport zur Verfügung stehen.

Wenn nun aber in Abbildung 4.44 die Hall-Ladungsträgerkonzentrationen miteinander verglichen werden, wird klar, dass beide Proben durchaus Unterschiede aufweisen. Falls die meisten Defekte durch Elektronenbestrahlung in der Bandmitte entstehen, sollte hierdurch die Fermi-Energie sinken und die Zustandsdichte oberhalb der Bandmitte kaum beeinflusst werden. Die Ladungsträgerdichten unterscheiden sich jedoch in ihrem Absolutwert – die Ladungsträgerkonzentration von Probe 01B415 ist um den Faktor 2 größer –, als auch im Verlauf der Messgröße in Abhängigkeit von der Temperatur voneinander. Unabhängig von der etwas höheren Kristallinität der Probe 01B415 ist eine

4 Ergebnisse und Diskussion

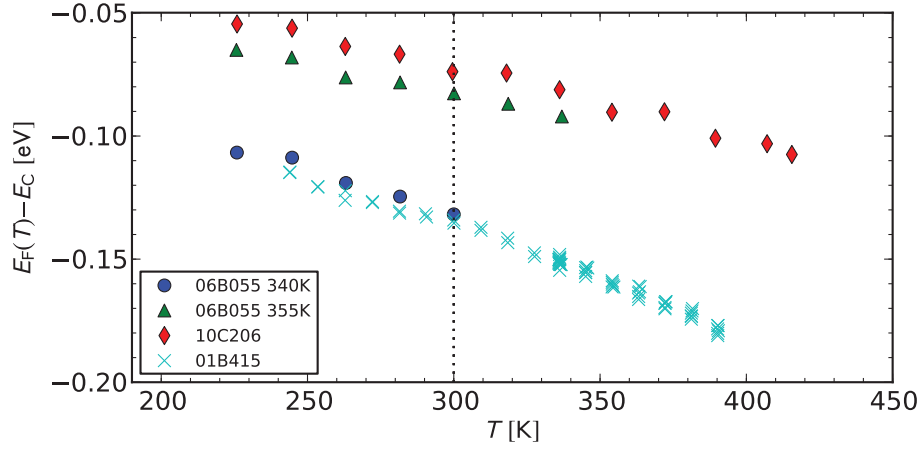


Abbildung 4.43: Verlauf des Fermi-Niveaus aufgetragen gegen die Temperatur. Die Dotierung der elektronenbestrahlten Probe 06B055 liegt bei 50 ppm. Probe 10C206 und 01B415 wurden mit 15 bzw. 10 ppm dotiert.

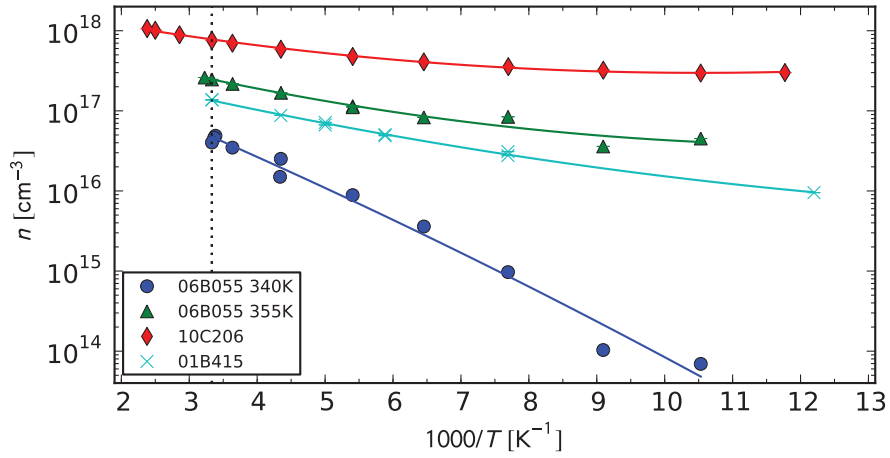


Abbildung 4.44: Ladungsträgerkonzentration aufgetragen gegen die Temperatur. Die Dotierung der elektronenbestrahlten Probe 06B055 liegt bei 50 ppm. Probe 10C206 und 01B415 wurden mit 15 bzw. 10 ppm dotiert.

Abweichung der Zustandsdichte als auch der effektiven Zustandsdichte als Vorfaktor zur Berechnung der Ladungsträgerkonzentration zu erwarten.

Nach der Temperung der Probe 06B055 bei 355 K liegt das Fermi-Niveau bei Raumtemperatur ungefähr auf gleicher Höhe wie bei Probe 10C206 mit 15 ppm bei 80 meV. Auch bei diesen beiden Proben könnte man also erwarten, dass ähnlich viele Ladungsträger zum elektronischen Transport beitragen. Die Ladungsträgerkonzentration in Abbildung 4.44 zeigt jedoch eine dreimal so hohe Ladungsträgerkonzentration für Probe 10C206 trotz nahezu gleicher Raman-Kristallinität. Auch hier muss also die effektive Zustandsdichte für Probe 06B055 geringer sein.

Einfluss der Defektkonzentration auf die effektive Zustandsdichte

Probe 06B053

Abbildung 4.45 zeigt die effektive Zustandsdichte an der Leitungsbandkante als Funktion der Temperatur. Wie bereits bei den amorphen Proben aus der ersten Serie festgestellt, folgt der Exponent der Temperaturabhängigkeit der effektiven Zustandsdichte nicht dem Modell für kristalline Halbleiter. In diesem Fall schwankt er ungefähr zwischen 3 und 5. Da der Exponent eine Aussage über die Zunahme der Zustandsdichte in Abhängigkeit von der Energie macht, und ein wurzelförmiger Verlauf der Zustandsdichte für amorphes Silizium nicht zu erwarten ist, ist dieses Ergebnis nicht überraschend.

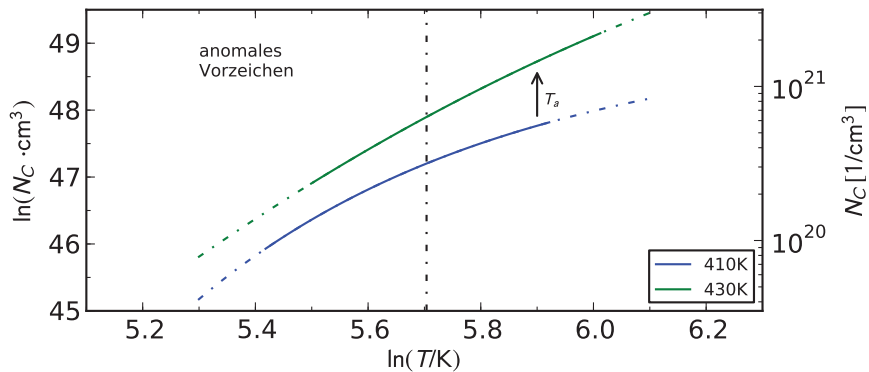


Abbildung 4.45: Effektive Zustandsdichte als Funktion der Temperatur für die Probe 06B053 nach Temperschritten bei 410 und 430 K. Die Kurven ergeben sich aus den linearen und quadratischen Anpassungen der Thermokraft- und Hall-Messungen. Die Bereiche, die nur durch höchstens eine der Messmethoden abgedeckt wurden, sind gestrichelt eingezeichnet.

Aufgrund der geringen Leitfähigkeit und des anomalen Hall-Effekts (vgl. auch Abschnitt 4.1.1, Seite 70ff) wurde zur Berechnung von N_C im Fall dieser Probe von $A_C = 1$ ausgegangen. Die effektive Zustandsdichte bei Raumtemperatur steigt von ungefähr $3 \cdot 10^{20} / \text{cm}^3$ bei einer auf 410 K getemperten Probe auf $7 \cdot 10^{20} / \text{cm}^3$ bei 430 K

4 Ergebnisse und Diskussion

an. Mit einer Kristallinität von ungefähr 28 % liegt diese Probe im Übergangsbereich zwischen amorphen und kristallinen Transporteigenschaften. Aufgrund des anomalen Hall-Vorzeichens wird auch hier ein $\mu_c/\mu_H = 10$ angenommen. Beim Vergleich mit Abbildung 4.14 würde die ausgeheilte Probe mit einer korrigierten effektiven Zustandsdichte von $7 \cdot 10^{19} / \text{cm}^3$ also auch hier in dem angenommenen Übergangsbereich liegen.

Probe 06B165

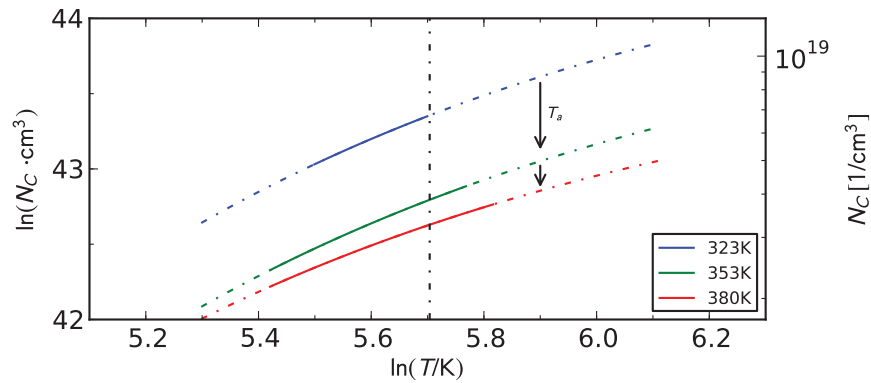


Abbildung 4.46: Effektive Zustandsdichte als Funktion der Temperatur für die Probe 06B165 nach Temperschritten bei 323, 353 und 380 K. Nach der Temperung bei 420 K ändert sich der Verlauf der effektiven Zustandsdichte kaum und ist daher hier nicht dargestellt. Die Kurven ergeben sich aus den linearen und quadratischen Anpassungen der Thermokraft- und Hall-Messungen. Die Bereiche, die nur durch höchstens eine der Messmethoden abgedeckt wurden, sind gestrichelt eingezeichnet.

Für Probe 06B165 gilt, dass die effektive Zustandsdichte nach den jeweiligen Temperschritten wesentlich geringer als die von kristallinem Silizium ist. Nach der letzten Temperung beträgt N_C nur noch ungefähr $3 \cdot 10^{18} / \text{cm}^3$. Die effektive Zustandsdichte als Funktion der Temperatur gibt Abbildung 4.46 wieder. Wie aufgrund der Analyse der Thermokraftergebnisse zu erwarten, ergibt sich auch hier für den Exponenten der Temperatur ein Wert von ungefähr 1,5. Gut zu erkennen ist die Abnahme der effektiven Zustandsdichte N_C mit jedem Tempersschritt.

Beim Ausheilen der Defekte wird von einer Abnahme der Zustandsdichte in der „verbotenen Zone“ ausgegangen. Da sich die Fermi-Energie aber unmittelbar an der Leitungsbandkante befindet, verläuft die Zustandsdichte möglicherweise weniger steil zu höheren Energien als durch das Modell für kristalline Halbleiter vorausgesagt wird.

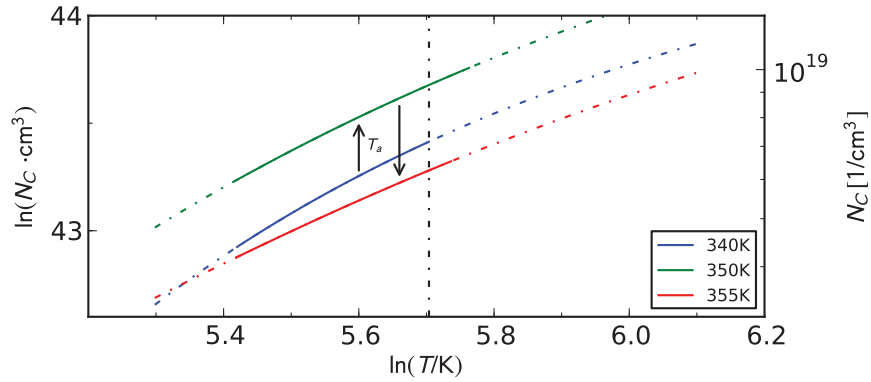


Abbildung 4.47: Effektive Zustandsdichte als Funktion der Temperatur für die Probe 06B055 nach Temperschritten bei 340, 350 und 355 K. Die Kurven ergeben sich aus den linearen und quadratischen Anpassungen der Thermokraft- und Hall-Messungen. Die Bereiche, die nur durch höchstens eine der Messmethoden abgedeckt wurden, sind gestrichelt eingezeichnet.

Probe 06B055

Auch die effektive Zustandsdichte bei Raumtemperatur für die Probe 06B055 liegt unter den Werten der bereits besprochenen Proben aus den $\mu\text{-Si}$ -Silanserien. Ein klarer Trend nach Temperung bei höheren Temperaturen ist jedoch nicht zu beobachten. Nach der Temperung bei 350 K steigt die effektive Zustandsdichte. Ein weiterer Temperschritt führt zum Sinken von N_C . Allerdings unterscheiden sich die Werte für N_C bei Raumtemperatur maximal um den Faktor 1,6. Auch hier ist also von einer Zustandsdichte auszugehen, die im Energiebereich zwischen 130 und 80 meV (vgl. auch Abbildung 4.43) unterhalb der Leitungsbandkante leicht schwankt.

Nach der Berechnung der effektiven Zustandsdichte als Funktion der Temperatur für diese drei elektronenbestrahlten Proben bleibt die Frage, ob das Ausheilen der Defekte nur einen Einfluss auf das Fermi-Niveau hat, oder ob sich auch die effektive Zustandsdichte an der Bandkante ändert. Ein möglicher Einfluss der Bandausläufer auf die experimentell bestimmte effektive Zustandsdichte soll im nächsten Abschnitt besprochen werden.

Einfluss von Bandausläufern auf die effektive Zustandsdichte

Für einen idealen Kristall (ohne Defektzustände) ist die Ladungsträgerkonzentration n durch

$$\begin{aligned} n &= \int_{E_C}^{\infty} D(E) f(E) dE \\ &= N_C \cdot F_{1/2}(\mu^*) \end{aligned} \quad (4.8)$$

gegeben, wobei für die effektive Zustandsdichte $N_C = \text{const.}$ gilt. (Dies folgt aus der Definition von N_C in Abschnitt 2.1.4.)

Falls das Material – wie bei amorphem und mikrokristallinem Silizium der Fall – Bandausläufer aufweist, müssen zur Berechnung der Ladungsträgerkonzentration die Zustände unterhalb der Leitungsbandkante berücksichtigt werden. (Defektzustände werden im nachfolgenden Modell nicht berücksichtigt, da zumindest Zustände in der Bandmitte lediglich einen Einfluss auf die Position des Fermi-Niveaus haben. Die Beweglichkeit der Ladungsträger, die in der Nähe der Bandmitte existieren, ist jedoch vernachlässigbar, daher tragen diese Ladungsträger auch nicht zum Transport bei.) Für die Ladungsträgerkonzentration gilt daher:

$$\begin{aligned} n &= \int_{-\infty}^{\infty} D(E) f(E) dE \\ &= \int_{-\infty}^{E_C} D_{\text{tail}}(E) f(E) dE + N_C \cdot F_{1/2}(\mu^*), \end{aligned} \quad (4.9)$$

wobei für die Zustandsdichte in den Bandausläufern angenommen wird:

$$D_{\text{tail}}(E) = g_0 \cdot e^{E/\Delta E_C} \quad (4.10)$$

mit der Urbach-Energie ΔE_C und dem Skalierungsfaktor g_0 . In Gleichung 4.9 gehen sowohl Bandzustände als auch lokalisierte Zustände ein.

Bei der Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration aus Hall-Effekt und Leitfähigkeit ergibt sich jedoch eine von Gleichung 4.9 abweichende Ladungsträgerkonzentration. Die Ladungsträger werden bei Hall-Messungen nach Beweglichkeit „gewichtet“ (vgl. Gleichung 2.53 und [118]):

$$\begin{aligned} n_H &= \sigma / (\mu_H \cdot e) \\ &= \frac{(\int \mu(E) n(E) dE)^2}{\int \mu(E)^2 n(E) dE}. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Im Folgenden wird daher auch das Modell der differentiellen Beweglichkeit bei der Berechnung der Ladungsträgerkonzentration bzw. der effektiven Zustandsdichte berücksichtigt (vgl. dazu auch [118, 164]): Unter der Annahme von Bandausläufern steigt die Zustandsdichte $D(E)$ (bei Betrachtung des Bereichs unterhalb der Leitungsbandkante) mit zunehmender Energie E exponentiell an. Da die Tunnelwahrscheinlichkeit zwischen

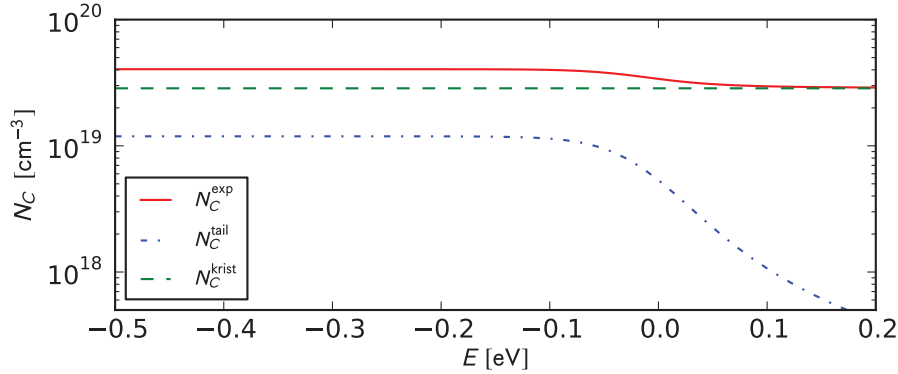


Abbildung 4.48: Effektive Zustandsdichte an der Leitungsbandkante ($E_C = 0$) aufgetragen gegen die Lage des Fermi-Niveaus ($T = 300$ K).

den Zuständen mit steigender Dichte der Zustände ebenfalls zunimmt, steigt auch die Beweglichkeit der Ladungsträger $\mu(E)$ – bis die Bandbeweglichkeit μ_0 erreicht ist – an.

Der Anteil der Konzentration der aktiven Ladungsträger oberhalb der Leitungsbandkante n_{krist} an der Gesamtkonzentration der Ladungsträger n nimmt mit steigendem Fermi-Niveau zu. Der Einfluss der Ladungsträgerkonzentration aus dem Bandausläufer nimmt folglich ab und die experimentell bestimmbare effektive Zustandsdichte N_C^{exp} sinkt und nähert sich der effektiven Zustandsdichte N_C^{krist} von kristallinem Silizium. Dies wird auch in Abbildung 4.48 deutlich, in der die unterschiedlichen effektiven Zustandsdichten N_C^{tail} , N_C^{krist} und N_C^{exp} als Funktion der Lage des Fermi-Niveaus berechnet wurden. Hierbei bezeichnet N_C^{tail} die „effektive Zustandsdichte“, die dem Vorfaktor zur Berechnung der Ladungsträgerkonzentration im Bandausläufer entspricht:

$$N_C^{\text{tail}} = \frac{\left(\int_{-\infty}^0 \mu(E) n(E) dE \right)^2}{\int_{-\infty}^0 \mu(E)^2 n(E) dE} \cdot \frac{1}{F_{1/2}(\mu^*)}. \quad (4.12)$$

N_C^{krist} entspricht der effektiven Zustandsdichte für kristallines Silizium, das keine Bandausläufer aufweist. Die experimentell bestimmbare effektive Zustandsdichte N_C^{exp} , die in Abbildung 4.48 als durchgezogene rote Linie eingezeichnet ist, ergibt sich aus der Summe von N_C^{tail} und N_C^{krist} . Für die Urbach-Energie ΔE_C , als Maß für die Breite des Bandausläufers und den Vorfaktor der Exponentialfunktion g_0 aus Gleichung 4.10, wurde in diesem Beispiel der Wert 20 meV bzw. $g_0 = 5 \cdot 10^{20} / \text{cm}^3 / \text{eV}$ angenommen [43, 118], für die Beweglichkeit im Bandausläufer gilt: $\mu(E) = \mu_0 \cdot e^{E/\Delta E_C}$. Mit der Zustandsdichte des Bandausläufers würde auch die experimentell bestimmbare effektive Zustandsdichte N_C^{exp} für ein Fermi-Niveau weit unterhalb der Leitungsbandkante zunehmen. Umgekehrt könnte also aus der Abnahme von N_C^{exp} bei steigendem Fermi-Niveau die Urbach-Energie bestimmt werden. Da N_C , wie bereits in den vorherigen Abschnitten beschrieben, jedoch auch beispielsweise von der Kristallinität des Materials abhängt, ist eine quantitative

4 Ergebnisse und Diskussion

Abschätzung von ΔE_C kaum möglich.

Die Abhängigkeit der experimentell bestimmbaren effektiven Zustandsdichte von der Lage des Fermi-Niveaus sollte analog auch für den Transport an der Valenzbandkante gelten, wobei sich die Breite des Bandausläufers der Valenzbandkante von dem der Leitungsbandkante unterscheiden kann.

Für die experimentell bestimmte effektive Zustandsdichte der Proben 06B053, 06B165 und 06B055 zeigen Abbildungen 4.45, 4.46 und 4.47 die Temperaturabhängigkeit. Mit jedem weiteren Tempersschritt T_a sollte die Defektkonzentration abnehmen und die Ladungsträgerkonzentration zunehmen. Verbunden mit einem Anstieg der Ladungsträgerkonzentration ist auch der Anstieg des Fermi-Niveaus. Daher sollte auch die experimentell bestimmte effektive Zustandsdichte mit jedem Tempersschritt abnehmen (vgl. Abbildung 4.48). Eine Abnahme von N_C kann jedoch nur bei Probe 06B165 beobachtet werden. Wie bereits vorher besprochen, weicht die mit Hall-Effekt bestimmte Ladungsträgerkonzentration im Falle der Probe 06B053 (anomales Vorzeichen) wahrscheinlich von der tatsächlichen Ladungsträgerkonzentration ab (vgl. Abschnitt 2.2.4). Es ist daher schwer abzuschätzen, wie groß die Fehler bei der Berechnung der effektiven Zustandsdichte für diese Probe sind. Auch bei der Probe 06B055 sinkt die effektive Zustandsdichte nicht kontinuierlich mit jedem Tempersschritt. Da das Fermi-Niveau im Vergleich zu Probe 06B165 aufgrund der geringeren Dotierung wesentlich näher an der Bandmitte liegt, haben möglicherweise leichte Abweichungen der Zustandsdichte innerhalb der Bandlücke einen größeren Einfluss auf die effektive Zustandsdichte.

Eine Abnahme der effektiven Zustandsdichte bei steigendem Fermi-Niveau sollte auch bei zunehmender Dotierung der Proben beobachtet werden. Dies trifft für die in Abschnitt 4.1.1 untersuchten n-dotierten $\mu\text{-Si}$ -Proben zu. Die experimentell bestimmte effektive Zustandsdichte für die Proben mit 10 ppm ist geringer als N_C für die mit 1 ppm geringer dotierten Proben. Auch hier wäre eine quantitative Bestimmung von ΔE_C mit großen Unsicherheiten behaftet, jedoch sind die Ergebnisse zumindest qualitativ konsistent mit den vorher dargestellten Überlegungen.

4.2 Untersuchungen an p-dotiertem $\mu\text{-Si}$

Nach der Untersuchung des Transports an der Leitungsbandkante, wird in den beiden nachfolgenden Abschnitten der Transport an der Valenzbandkante mit Hilfe von p-dotierten mikrokristallinen Siliziumproben untersucht. Das Dotiergas ist hierbei Diboran (B_2H_6). Alle Proben wurden mittels der HWCVD-Methode (siehe Abschnitt 3.1.2) hergestellt und im Gegensatz zu Kapitel 4.1 handelt es sich um hochdotierte p-Halbleiter.

Hochdotierte und hochleitfähige p- $\mu\text{-Si}$ -Schichten sind insbesondere im Hinblick auf die Anwendung in Dünnschichtsolarzellen von großem Interesse. Bei der Verwendung der PECVD-Methode liegt die Leitfähigkeit der abgeschiedenen p-dotierten Si-Schichten jedoch mehr als eine Größenordnung unter der von mit Phosphor dotierten n-leitenden Schichten [165, 166]. Auch bei sehr hoher Wasserstoffverdünnung ist bei B_2H_6 -Konzentrationen über 0,5 % kein kristallines Wachstum mehr möglich. Ursache ist wahrscheinlich die Abhängigkeit der Wasserstoff-Desorptionsenergie von der Lage

4.2 Untersuchungen an p-dotiertem $\mu\text{c-Si}$

Tabelle 4.10: Depositionsbedingungen und Kristallinität für die untersuchten Proben

Probennummer	$X_{\text{C}}^{\text{RS}}(\text{blau})$ [%]	$X_{\text{C}}^{\text{RS}}(\text{rot})$ [%]	SC [%]	$[\text{B}_2\text{H}_6]/([\text{SiH}_4] + [\text{B}_2\text{H}_6])$ [%]
6091912	1	5	1,41	2,0
6091916	7	7	1,26	2,0
6091920	18	16	1,14	2,0
6092013	25	20	1,04	2,0
6092017	42	37	0,96	2,0
6092021	50	50	0,89	2,0
6092119	57	56	0,83	2,0
6092618	60	68	0,89	0,5
6092621	59	62	0,89	1,0
6092718	59	61	0,89	1,5
6092720	59	62	0,89	2,5
6092818	55	55	0,89	3,0
6092921	56	49	0,89	3,5
6092820	51	56	0,89	4,0

des Fermi-Niveaus [167]. Durch die Dotierung verschiebt sich das Fermi-Niveau und daher verarmt die Wachstumsfläche an Wasserstoff und das Material wird amorph. Durch Beimischung von Tetrachlorosilan (SiCl_4) bzw. Siliziumtetrafluorid (SiF_4) zum üblicherweise verwendeten Prozessgas bestehend aus SiH_4 , B_2H_6 und H_2 konnte die Kristallinität und die Leitfähigkeit der Proben auf bis zu 300 S/cm erhöht werden [167]. Da die Handhabung dieser Prozessgase schwierig ist, bietet sich als Alternative die HWCVD-Methode an. Aufgrund der hohen Filamenttemperatur und des hohen Wasserstoffanteils im Depositionsgas steht genügend atomarer Wasserstoff an der Oberfläche zur Verfügung, so dass kristallines Wachstum stattfindet.

Die Dicke der hier untersuchten Proben variiert zwischen 260 und 430 nm. Die Proben sind also im Vergleich zu den im Abschnitt 4.1.1 untersuchten $\mu\text{c-Si}$ -Schichten ungefähr eine Größenordnung dünner. Im ersten Abschnitt wird der Einfluss der Silankonzentration auf die elektronischen Eigenschaften präsentiert. Nachfolgend wird die Abhängigkeit von der Dotierung untersucht. Aufgrund der hohen Dotierung, die zu zusätzlichen Zuständen an der Bandkante führt, und der Lage des Fermi-Niveaus in der Nähe der Bandkante muss statt der Boltzmann-Statistik die Fermi-Dirac-Statistik verwendet werden [168].

4.2.1 Kristallinität von HWCVD-Proben als Funktion der Tiefe

Für die Probe 6091916 liegen zusätzlich zur Raman-Messung der gesamten Probe auch lokale Messungen in unterschiedlicher Schichttiefe vor.

Zur Durchführung solcher Raman-Messungen wird ein Ätzprofil erstellt. Hierbei werden einige Tropfen Kalilauge auf die Siliziumschicht aufgebracht. Bei der Probe 6091916 bildete sich ein ca. 200 nm tiefer Ätzkrater aus.

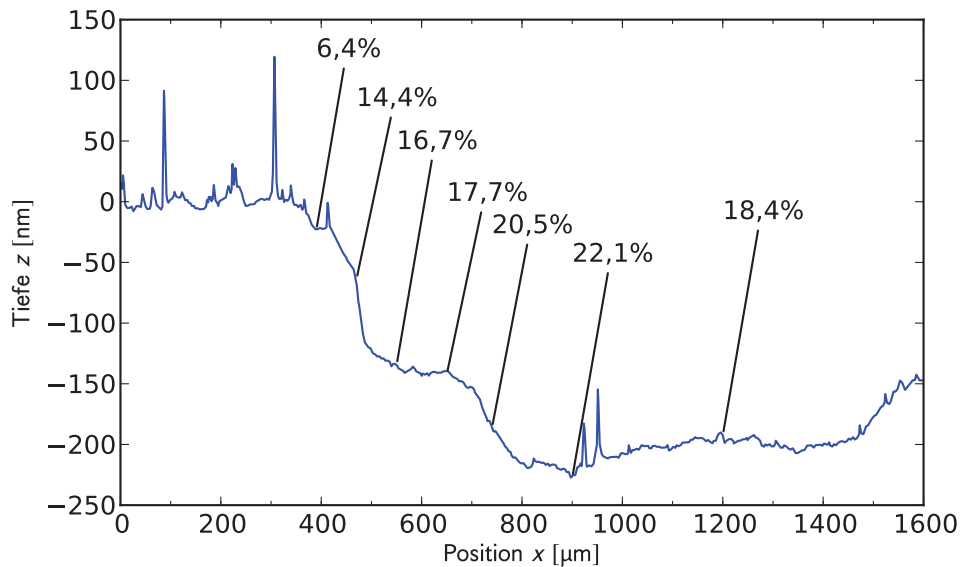


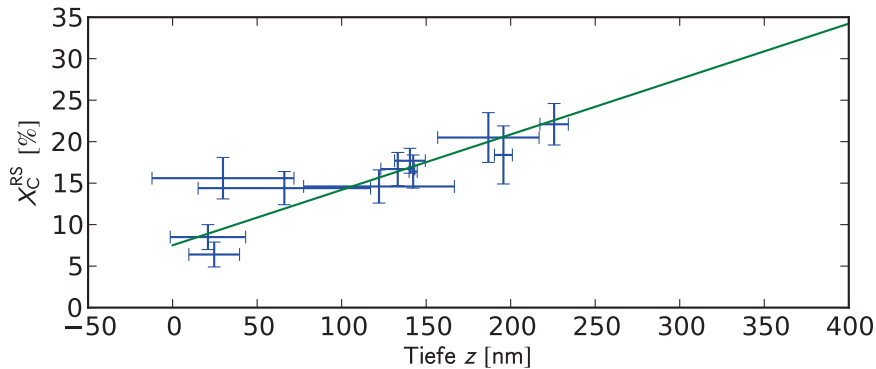
Abbildung 4.49: Ätzprofil der Probe 6091916 mit 7 % Raman-Kristallinität, integriert über die gesamte Schichtdicke. Die lokal gemessene Kristallinität nimmt mit der Tiefe zu.

Das in Abbildung 4.49 zu sehende Profil des Kraters wurde mit einem Dektak 6M aufgenommen. Bei den anschließenden Raman-Messungen wurde versucht, Bereiche zu vermessen, an denen Informationen zur Schichttiefe bereits vorlagen. An den Messpunkten sind die zugehörigen Raman-Messergebnisse eingetragen.

Die hier untersuchte 430 nm dicke Siliziumschicht erscheint sehr inhomogen. Während der berechnete kristalline Anteil außerhalb des Kraters noch bei ca. 6 % liegt, steigt er bis zum Minimum des Kraters auf über 22 % an. Es ist also davon auszugehen, dass das abgetragene Silizium nur einen sehr geringen kristallinen Anteil aufgewiesen hat. Da die Kristallinität jedoch auch bei ca. 200 nm noch unter 30 % liegt und die nachfolgenden Ergebnisse für dominierende kristalline Eigenschaften sprechen, liegt die hochkristalline Schicht wahrscheinlich nahe an der Grenzfläche zum Substrat. Die Dicke der Schicht könnte ungefähr 50 nm betragen.

Falls, wie in Abbildung 4.50, von einer linear zunehmenden Kristallinität ausgegangen wird, läge der kristalline Anteil einer ungefähr 50 nm dicken kristallineren Schicht bei ungefähr 30 % und damit knapp über der Perkolationsschwelle. Aufgrund des sehr aufwendigen Verfahrens konnte nur eine schichttiefenabhängige Raman-Messung durchgeführt werden.

Bei Vergleich der Raman-Messung von Substrat- und Schichtseite wird außerdem eine größere Kristallinität direkt über dem Substrat bestätigt.



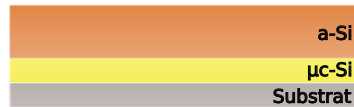
Abbildungung 4.50: Kristallinität der Probe 6091916 aufgetragen über die Ätztiefe.

4.2.2 Variation der Silankonzentration

In Tabelle 4.10 sind die Depositionsbedingungen und die Raman-Kristallinitäten der p-dotierten Proben dargestellt, letztere wurden mit zwei Wellenlängen, bei 488 nm und 647 nm, gemessen. Hierbei fällt auf, dass sich bei einigen Proben die Kristallinität bei einer Anregungswellenlänge von 647 nm und einer Wellenlänge von 488 nm unterscheiden. Auch dies weist auf unterschiedliche Kristallinität auf der Schichtoberfläche und im Volumen hin. Denkbar wäre auch ein Kristallinitätsgradient senkrecht zur Oberfläche.

Für alle Proben liegen Hall- und Thermokraftmessungen vor, die ein positives Hall- und Thermokraftvorzeichen aufweisen.

Hall-Messungen



Abbildungung 4.51: Skizzierte Zweischichtstruktur für die p-dotierten HWCVD-Proben.

Wenn die Raman-Kristallinität zur Unterscheidung zwischen weitgehend amorphen und mikrokristallinen Transporteigenschaften, wie in Abschnitt 2.2.4 erläutert, erste Anhaltspunkte geben kann und von einer Perkolationschwelle von 30 % ausgegangen wird, erwartet man für die „amorphen“ Proben ein anomales Verhalten mit einem negativen Hall-Vorzeichen. (Für die n-dotierten Proben aus Abschnitt 4.1 trifft dies weitgehend zu.) Die hier untersuchten p-dotierten Proben weisen jedoch ausnahmslos ein positives Hall-Vorzeichen auf. Da die Raman-Messungen aber bereits eine Zweischichtstruktur, wie sie in Abbildung 4.51 skizziert ist, nahelegen, kann hier nicht von Proben ausgegangen werden, deren kristalline Strukturen homogen über die Schicht verteilt sind. Folglich wird die kristalline Schicht den Ladungstransport dominieren. Abbildungen 4.52-4.54 zeigen

4 Ergebnisse und Diskussion

die Ladungsträgerkonzentration, Beweglichkeit und Leitfähigkeit der a-/ μc -Si Schichten als Funktion der Temperatur. Hierbei werden zur besseren Übersicht nur drei der Proben aus der Serie ausgewählt, die jedoch repräsentativ für alle anderen Messungen sind.

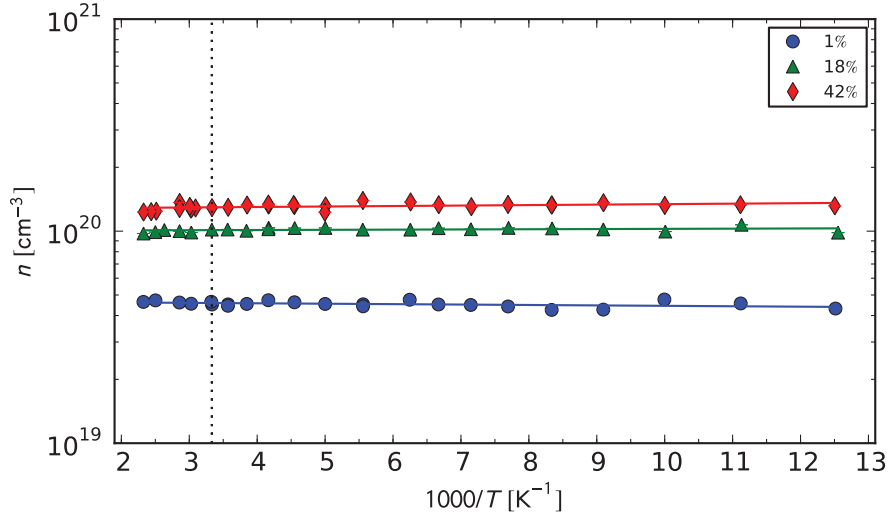


Abbildung 4.52: Ladungsträgerkonzentrationen in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur für unterschiedliche Kristallinitäten (siehe Legende). Zur besseren Übersicht sind nur drei Proben zu sehen. Die Ladungsträgerkonzentration als Funktion der Temperatur der restlichen Proben der Serie ist diesen sehr ähnlich.

Die Ladungsträgerkonzentrationen der Proben liegen zwischen $4 \cdot 10^{19} - 2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ und sind temperaturunabhängig. Bei solch hochdotierten Proben ist eine Analyse im Rahmen der Boltzmann-Näherung nicht mehr zulässig. Stattdessen müssen, beispielsweise auch zur Berechnung der effektiven Zustandsdichte, die Fermi-Dirac Integrale (siehe Abschnitt 2.1.5) berücksichtigt werden.

Bei Raumtemperatur ist die kritische Ladungsträgerkonzentration² im kristallinen Silizium bei ungefähr $2,2 \cdot 10^{19} / \text{cm}^3$ erreicht. Das Fermi-Niveau befindet sich daher unterhalb der Valenzbandkante. Auch für diese Proben wurde ein Hall-Faktor $A_H = 1$ angenommen. Falls $A_H > 1$ gelten würde – dies ist für hochdotierte Proben nicht zu erwarten (siehe Abschnitt 2.2.4) – wäre die Ladungsträgerkonzentration sogar noch höher, da $n = A_H \cdot n_H$.

Die Hall-Beweglichkeiten als Funktion der Temperatur in Abbildung 4.53 sind dem Verhalten anderer n-dotierter μc -Si-Proben sehr ähnlich [117, 169]. Jedoch ist die Temperaturabhängigkeit relativ schwach. Die Beweglichkeiten liegen zwischen $2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$

²Die kritische Ladungsträgerkonzentration bezeichnet hierbei die Konzentration, bei der das Fermi-Niveau die Valenzbandkante erreicht.

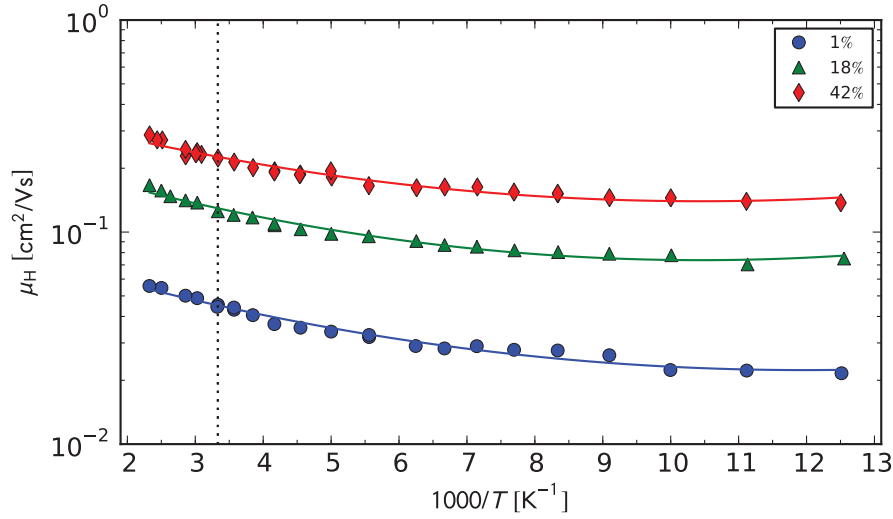


Abbildung 4.53: Beweglichkeiten in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur für unterschiedliche Kristallinitäten (siehe Legende).

und $4 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Für weitere Berechnungen wurde eine quadratische Anpassung der Daten ($\ln \mu_H$ bzw. $\ln \sigma$ gegen $1/T$) durchgeführt, die die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit und der Leitfähigkeit im Rahmen der Fehler gut beschreibt.

Die Leitfähigkeit in Abbildung 4.54 entspricht dem Produkt aus Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit. Bei den hier untersuchten Proben ist die Ladungsträgerkonzentration temperaturunabhängig. Der Verlauf der Beweglichkeit unterscheidet sich daher nicht wesentlich von dem der Leitfähigkeit.

Abbildung 4.55 zeigt den Einfluss der Kristallinität auf Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit. Mit ansteigendem kristallinen Volumenanteil steigt die Ladungsträgerkonzentration. Aufgrund der geringen Dotiereffizienz in amorphem Silizium [30] ist der amorphe Anteil gegenüber dem kristallinen Anteil solange zu vernachlässigen, wie ein durchgehender Transportpfad durch kristalline Bereiche vorhanden ist. Die Berechnung, wie viele der ursprünglich in der Gasphase vorhandenen Boratome in den kristallinen Bereichen der abgeschiedenen Schicht zum Ladungsträgertransport beitragen ($\text{Dotierung} \cdot 5 \cdot 10^{22} \cdot X_C^{\text{RS}}$), weicht nur leicht von der in Abbildung 4.55 dargestellten Ladungsträgerkonzentration als Funktion der Kristallinität der Proben ab. In den Kristalliten tragen daher praktisch alle eingebauten Dotieratome als Akzeptoren zum Ladungstransport bei.

Die maximale Beweglichkeit der Proben dieser Serie erreicht die Probe mit 50 % Raman-Kristallinität. Mit $3 \cdot 10^{-1} \text{ S/cm}$ beträgt die Hall-Beweglichkeit nur ein Drittel im Vergleich mit der maximalen Beweglichkeit der n-dotierten Proben aus dem vorherigen Abschnitt (siehe Abbildung 4.19). Dies entspricht ungefähr dem Verhältnis der Beweglichkeit von Elektronen und Löchern in kristallinem Silizium. Allerdings liegt die

4 Ergebnisse und Diskussion

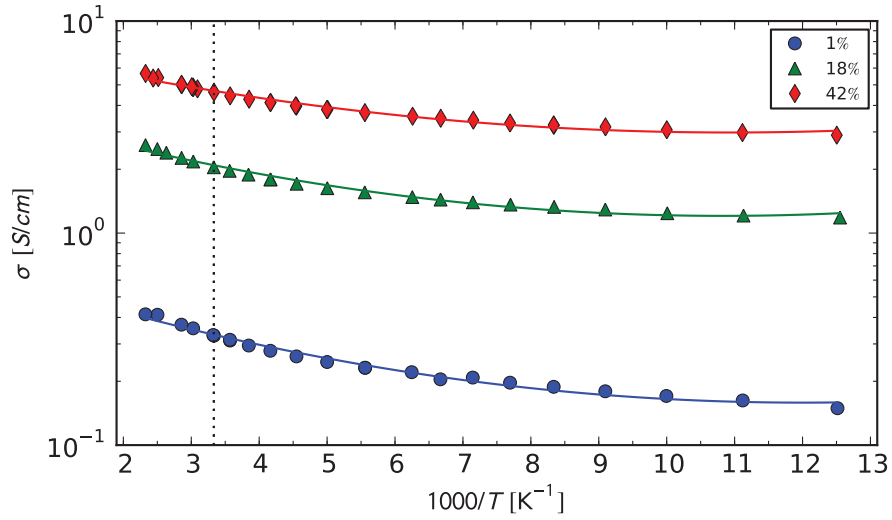


Abbildung 4.54: Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur für unterschiedliche Kristallinitäten (siehe Legende).

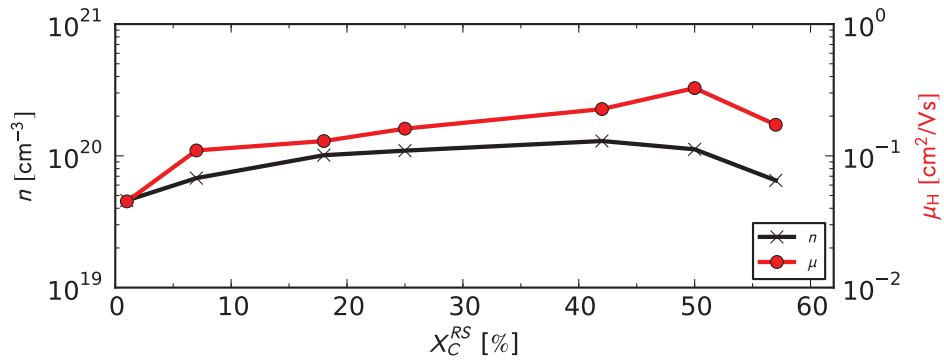


Abbildung 4.55: Auf das Gesamtvolumen bezogene Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Kristallinität.

maximal gemessene Beweglichkeit für andere p-dotierte $\mu\text{-Si}$ -Probenserien noch um den Faktor 2 höher [135]. Die Beweglichkeit der Löcher in $\mu\text{-Si}$ und kristallinem Silizium unterscheidet sich damit um mehr als drei Größenordnungen.

Die Probe mit einer Raman-Kristallinität von 40 % weist in dieser Serie die maximale Ladungsträgerkonzentration auf. Auch bei dieser Serie, ähnlich wie bei den n-dotierten Proben aus Abschnitt 4.1.1, ist davon auszugehen, dass bei weiterer Erhöhung des kristallinen Anteils zusätzliche Defekte – beispielsweise durch Dangling Bonds an Korngrenzen – eingebracht werden. Dadurch werden Ladungsträger eingefangen und stehen nicht mehr für den elektronischen Transport zur Verfügung. Eine Erklärung für das Ansteigen der Defektkonzentration bei geringerer Kristallinität im Vergleich zu den n-dotierten Proben liegt möglicherweise in dem viel geringeren aktiven „Transportvolumen“.

Die gemessene Raman-Kristallinität von 40 % ist nur ein Mittelwert der Kristallinität in der gesamten Probe. Falls eine hochkristalline Schicht vorhanden wäre und der Rest der Probe zum großen Teil amorph ist, läge der kristalline Anteil der hochkristallinen Schicht wahrscheinlich bereits oberhalb von 70 %. (Bei dieser Raman-Kristallinität ist die Ladungsträgerkonzentration für die n-dotierten Proben maximal.) Folglich würde die Defektdichte in dem kristallinen Volumen ansteigen. Somit würde auch die Ladungsträgerkonzentration schon bei geringeren Kristallinitäten als bei den Proben in Abschnitt 4.1.1 absinken.

Jedoch erscheint die Anzahl der notwendigen zusätzlichen Defekte bei den hochkristallinen Proben zu hoch. Abbildung 4.55 zur Folge würden im Fall der Probe mit einer Kristallinität von 57 % Defekte zur Reduktion um ca. $3 \cdot 10^{19}$ Ladungsträger/ cm^3 führen. Dies liegt mindestens zwei Größenordnungen über der gemessenen Spindichte ($\hat{=}$ Defektdichte) von intrinsischem hochkristallinem $\mu\text{-Si}$ (siehe Abbildung 4.11).

Da, wie durch tiefenabhängige Raman-Messungen bestätigt, die Kristallinität der Proben senkrecht zur Oberfläche stark schwankt, handelt es sich hier also um sehr inhomogene Proben. Für solche Schichten kann mit Hilfe des Hall-Effekts nur eine effektive Beweglichkeit der Ladungsträger bestimmt werden, die durch lokal sehr unterschiedliche elektronische Eigenschaften beeinflusst wird und daher nicht der Beweglichkeit des kristallinen Volumens entspricht. Bei dem Vergleich mit vorherigen Messungen (siehe beispielsweise [164]) fällt auf, dass die Hall-Beweglichkeit immer noch um den Faktor 3–5 geringer ausfällt. Da die Ladungsträgerkonzentration aus Leitfähigkeit und Hall-Beweglichkeit berechnet wird, würde im Fall von systematischen Messfehlern die Ladungsträgerkonzentration überschätzt.

In Abbildung 4.55 fallen besonders die Proben auf, die mit unter 30 % Kristallinität eigentlich amorphe Eigenschaften besitzen sollten (vgl. Abschnitt 4.1). Die Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit sollte dementsprechend wesentlich geringer als bei den Proben mit einer Kristallinität über 30 % sein. Da aber der Transport wahrscheinlich größtenteils im hochkristallinen Teil der Probe direkt über der Schicht-Substrat-Grenzfläche stattfindet, werden die elektronischen Eigenschaften nicht wesentlich von dem amorphen Material beeinflusst.

Die Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Kristallinität (siehe Abb. 4.55) zeigt einen ähnlichen Verlauf. Generell ist ein Ansteigen der Beweglichkeit mit der Kristallinität im Modell der differentiellen Beweglichkeit zu erwarten [117]. Unter der Annahme, dass die

4 Ergebnisse und Diskussion

Ladungsträger in höheren Zuständen eine höhere Beweglichkeit aufweisen, kann auch das Absinken der Beweglichkeit bei sehr hohen Kristallinitäten erklärt werden. Die höhere Defektdichte innerhalb der hochkristallinen Schichten bei den Proben oberhalb von 40 % Raman-Kristallinität führt zu einem Anstieg des Fermi-Niveaus (p-Halbleiter) und gleichzeitig zu einer Verringerung der Ladungsträgerkonzentration. Folglich ist der Anteil der Ladungsträger mit geringerer Beweglichkeit an der Gesamtkonzentration geringer. Die hier mit Hall-Effekt bestimmte Beweglichkeit sinkt daher.

Thermokraftmessungen

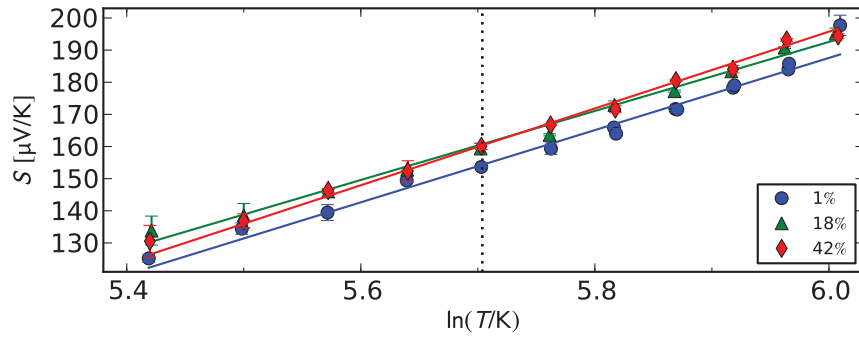


Abbildung 4.56: Thermokraft über dem Logarithmus der Temperatur für Proben unterschiedlicher Kristallinität (siehe Legende).

Die in Abbildung 4.56 aufgetragene Thermokraft als Funktion der Temperatur ist für alle Proben dieser Serie ähnlich. Auch hier sind, zur besseren Übersichtlichkeit, nur die drei Proben aus den vorherigen Diagrammen zu sehen. Die Thermokraft steigt zu höheren Temperaturen. Die Ergebnisse der Messungen der einzelnen Proben unterscheiden sich kaum und liegen alle zwischen $110 \mu\text{V/K}$ und $230 \mu\text{V/K}$. Die Thermokraft bei Raumtemperatur liegt bei ungefähr $150 \mu\text{V/K}$.

Aus Gleichung 2.64 und $n = N_V \cdot e^{-\frac{E_F - E_V}{k_B T}}$ folgt:

$$\begin{aligned}
 S &= \frac{k_B}{|e|} [A_C + \ln n - \ln N_V] \\
 &= \frac{3 k_B}{2 e} \ln T + \text{const.}, \quad (4.13)
 \end{aligned}$$

da $N_V \propto T^{3/2}$. Diese analytische Lösung für die Thermokraft gilt für nicht-entartete Halbleiter, im Falle von Entartung muss eine numerische Lösung für die Invertierung der Fermi-Dirac-Integrale gefunden werden (siehe unten).

Aufgrund der konstanten Ladungsträgerkonzentration ist die Thermokraft hier also proportional zu dem Logarithmus der Temperatur [170]. Die Temperaturabhängigkeit

der effektiven Zustandsdichte N_V spiegelt sich also auch in den Thermokraftmessungen wieder (siehe Abschnitt 4.2.4).

Bei der Auftragung der Thermokraft über dem Logarithmus der Temperatur erhalten wir für die Steigung ungefähr $1,3 \cdot \frac{k_B}{|e|}$ und damit eine etwas geringere Steigung als von Gleichung 4.13 vorausgesagt. Beachtet werden muss hier jedoch, dass in Gleichung 4.13 die Boltzmann-Näherung eingeht. Unter Berücksichtigung der Fermi-Dirac-Integrale folgt für die Thermokraft:

$$S = \frac{k_B}{|e|} \left(\frac{24F_3(F_{1/2}^{-1}(n/N_V(T)))}{6F_2(F_{1/2}^{-1}(n/N_V(T)))} - F_{1/2}^{-1}(n/N_V(T)) \right). \quad (4.14)$$

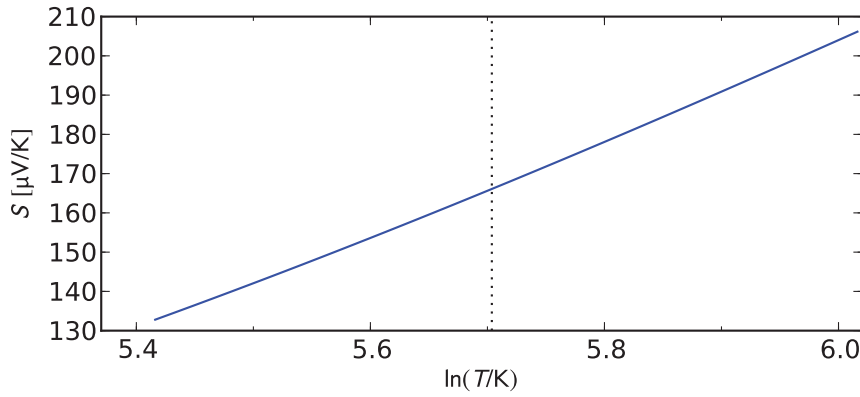


Abbildung 4.57: Thermokraft über dem Logarithmus der Temperatur bei Verwendung der Fermi-Dirac-Integrale (vgl. Gleichung 4.14) für hochdotierte Halbleiter.

Bei der Verwendung temperaturunabhängiger Ladungsträgerkonzentrationen und Gleichung 4.14 ändert sich die Thermokraft als Funktion der Temperatur, wie Abbildung 4.57 zeigt: Ein linearer Zusammenhang besteht nicht mehr, der Verlauf der Thermokraft weist eine leichte Krümmung auf. Die Abweichungen der experimentellen Werte von der Steigung der linearen Anpassungen in Abbildung 4.56 sind also durchaus akzeptabel und bestätigen die Notwendigkeit der Anwendung der Fermi-Dirac-Integrale.

Wie in Abbildung 4.58 zu sehen, ist eine Abhängigkeit der Thermokraft bei Raumtemperatur von der Kristallinität nur schwach vorhanden. Die Lage des Fermi-Niveaus ändert sich durch zusätzliche Ladungsträger mit steigender Kristallinität kaum. Nur bei der Probe mit der höchsten Kristallinität (ca. 57 %) steigt die Thermokraft merklich und damit auch das Fermi-Niveau. Zusätzliche Dangling Bonds sorgen möglicherweise für eine Erhöhung der Defektkonzentration und somit eine Verringerung der Ladungsträgerkonzentration. Gleichzeitig steigt das Fermi-Niveau Richtung Bandmitte, da es sich hier um p-dotierte Halbleiter handelt. Auch hier kann die Zunahme der Defektkonzentration abgeschätzt werden.

4 Ergebnisse und Diskussion

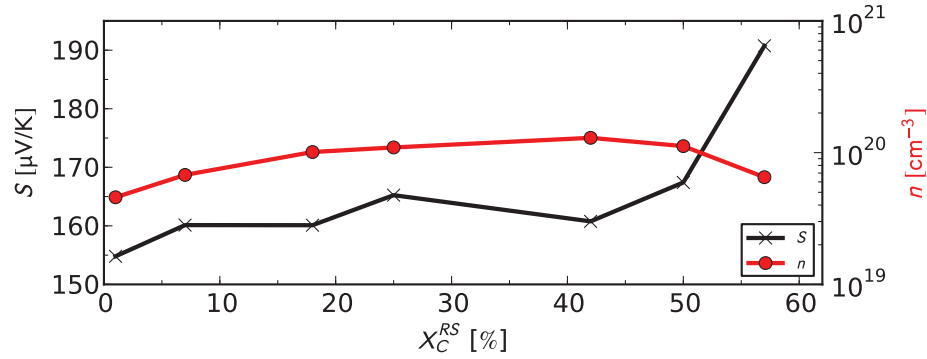


Abbildung 4.58: Thermokraft und Ladungsträgerkonzentration in Abhängigkeit von der Kristallinität bei Raumtemperatur.

Die Abnahme der Ladungsträgerkonzentration von $1 \cdot 10^{20}$ bei 42 % auf $6 \cdot 10^{19} / \text{cm}^3$ bei einem kristallinen Anteil von 57 % könnte mit einer Zunahme der Defektkonzentration um $4 \cdot 10^{19} / \text{cm}^3$ erklärt werden. Gleichzeitig steigt das Fermi-Niveau um ca. 30 meV. Auch hier gilt, dass die Ladungsträgerkonzentration möglicherweise systematisch überschätzt wird, da allein Defekte an kolumnaren kristallinen Strukturen nicht die hohe Anzahl der Defekte erklären können.

4.2.3 Probenserie mit unterschiedlicher Dotierung

Zur Dotierung der Proben wird ein Diborananteil zwischen 0,5 und 4,0 % verwendet (siehe auch Tabelle 4.10). Die Silankonzentration bleibt für alle Proben konstant bei 0,89 %. Leichte Abweichungen in der Raman-Kristallinität ergeben sich aus den unterschiedlichen Eindringtiefen des Lichts ($\lambda = 488 \text{ nm}$ bzw. 647 nm). So ist beispielsweise bei der Probe mit der geringsten Bordotierung eine Abweichung in der Raman-Kristallinität von ca. 8% zwischen Messung mit roter und blauer Lichtquelle vorhanden. Hier ist dementsprechend auch mit einer größeren Diskrepanz zwischen der Kristallinität an der Oberfläche und im Volumen zu rechnen. Im Allgemeinen gilt aber für diese Proben, wie auch für andere HWCVD-Schichten, dass, zumal bei den geringen Schichtdicken von ca. 300 nm, nicht von homogenem mikrokristallinen Silizium ausgegangen werden kann. Ob und wo sich eine kristalline Schicht befindet, ist im Einzelnen nur mit aufwendigen schichtdickenabhängigen Raman-Messungen zu klären.

In diesem Abschnitt soll insbesondere die Verschiebung des Fermi-Niveaus bei sehr hohen Dotierungen untersucht werden.

Hall-Messungen

Auch die Proben dieser Serie zeigen alle ein positives Hall-Vorzeichen. Dies entspricht bei einer Kristallinität zwischen 50 und 70% (siehe Tabelle 4.1) in diesem Fall auch den Erwartungen. Eine Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration ist ebenso

wenig wie bei der Silanserie zu erkennen. Das Temperaturverhalten der Beweglichkeit dieser Proben ähnelt dem aus Abbildung 4.53.

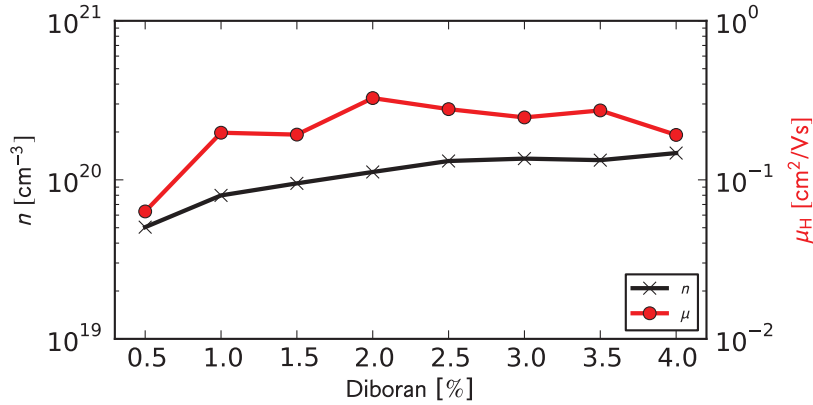


Abbildung 4.59: Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit in Abhängigkeit von der Diborankonzentration.

Abbildung 4.59 zeigt den Einfluss der Diborankonzentration auf die elektronischen Eigenschaften bei Raumtemperatur. Die Ladungsträgerkonzentration steigt von $5 \cdot 10^{19} / \text{cm}^3$ bei 0,5 % bis ca. $1.5 \cdot 10^{20} / \text{cm}^3$ bei 4 % Diborankonzentration. Auch die Beweglichkeit variiert nur leicht zwischen $7 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $4 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Die Beweglichkeit dieser Proben liegt damit etwas niedriger als die von p-dotierten Proben, die mittels einer PECVD-Anlage hergestellt wurden [164]. Wie bereits erwähnt, ist die Homogenität bei sehr dünnen Proben (hier im Mittel ungefähr 300 nm) ebenfalls geringer als bei größeren Schichtdicken. Dies könnte also ebenso zu der geringeren Gesamtbeweglichkeit dieser Proben beitragen.

Thermokraft

Die Thermokraft als Funktion der Temperatur der Proben dieser Serie unterscheidet sich qualitativ nicht von der der Silanserie in Abbildung 4.56. Die Thermokraft ist auch hier annähernd proportional zum Logarithmus der Temperatur (siehe Gleichung 4.13).

Abbildung 4.60 zeigt ein Abnehmen der Thermokraft mit steigender Dotierung bis zu einer Diboran-Konzentration von 3 %. Danach ist eine leichte Zunahme der Thermokraft zu beobachten, die jedoch nur einer Verschiebung Richtung Bandmitte um ungefähr 10 meV entspricht. Parallel dazu steigt die Ladungsträgerkonzentration bis zu dieser Diboran-Konzentration und erreicht dann ein Plateau.

Zwei mögliche Erklärungen für dieses ungewöhnliche Verhalten sind:

- Durch sehr hohe Dotierung entstehen lokal hohe Konzentrationen von Boratomen („Cluster“). Die Boratome innerhalb eines Clusters tragen nicht zur weiteren Dotierung des Siliziums bei. Da die Ladungsträgerkonzentration nicht sinkt, das Fermi-Niveau sich jedoch Richtung Bandmitte bewegt, muss sich auch die Zustandsdichte

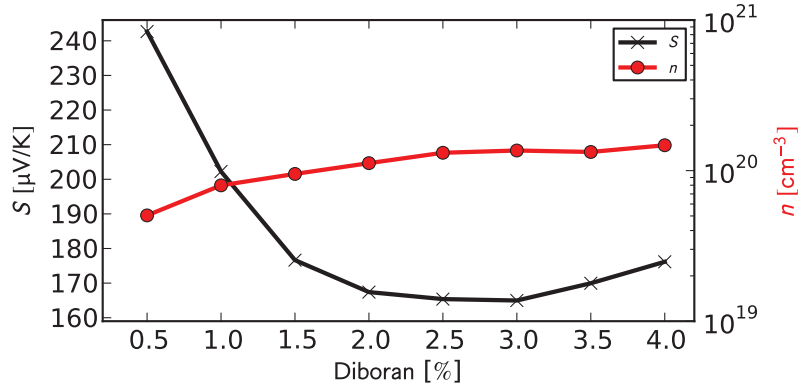


Abbildung 4.60: Thermokraft und Ladungsträgerkonzentration bei Raumtemperatur als Funktion der Diborankonzentration.

$D(E)$ leicht verändern. Eine Zunahme der Zustandsdichte im Bereich unterhalb des Fermi-Niveaus könnte ein leichtes Absinken des Fermi-Niveaus zur Folge haben und gleichzeitig die Ladungsträgerkonzentration ($\int D(E)f(E)dE$) konstant halten.

- Alternativ ist auch ein Anstieg der Defektkonzentration denkbar: Bei einer hohen Ladungsträgerkonzentration kann das Aufbrechen der Vierfachbindungen der Silizium-Atome und die Bildung von Dangling Bonds energetisch günstiger sein. Die Defektkonzentration in der Bandmitte steigt und das Fermi-Niveau bewegt sich ebenfalls in Richtung Bandmitte (vgl. auch den Anstieg der Thermokraft in Abbildung 4.60). Aber auch diese Erklärung ist ohne eine Veränderung der Zustandsdichte $D(E)$ nicht plausibel, da die Ladungsträgerkonzentration konstant bleibt.

Möglicherweise tragen beide Effekte zu einem gewissen Grad zu diesem ungewöhnlichen Verhalten bei.

4.2.4 Effektive Zustandsdichte an der Valenzbandkante

Für alle p-dotierten $\mu\text{c-Si}$ -Proben der Silan- und Dotierungsserie wurde außerdem die effektive Zustandsdichte mit Hilfe der Daten aus Hall- und Thermokraftmessungen berechnet. Auch hier wurde von Streuung an ionisierten Störstellen ausgegangen (vgl. Abschnitt 2.2.5). Tabelle 4.11 zeigt den Wert der effektiven Zustandsdichte bei Raumtemperatur, den Exponenten der Temperaturabhängigkeit von N_V , die Steigung der Q-Funktion E_Q und die reduzierte Fermi-Energie μ^* für die jeweiligen Proben. Die nachfolgenden Abschnitte analysieren die Temperaturabhängigkeit und den Einfluss der Kristallinität der Proben auf die effektive Zustandsdichte.

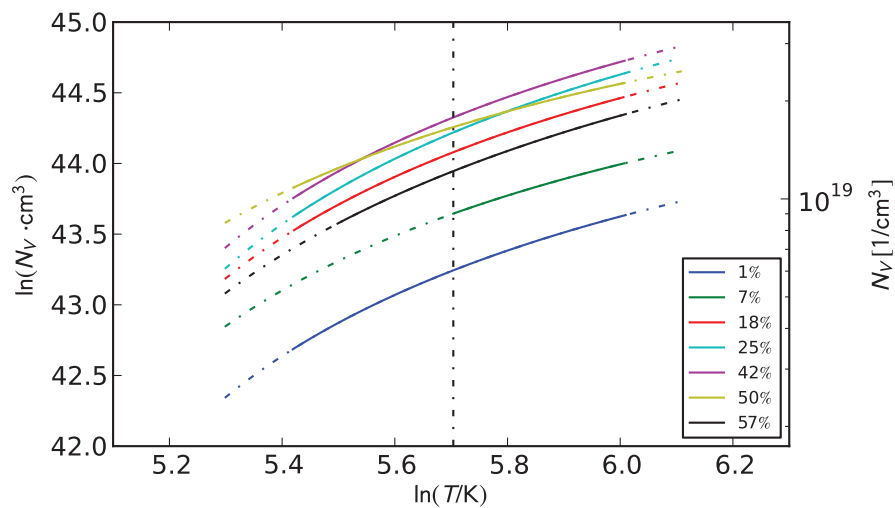


Abbildung 4.61: Effektive Zustandsdichte aufgetragen gegen den Logarithmus der Temperatur für verschiedene Kristallinitäten (siehe Legende).

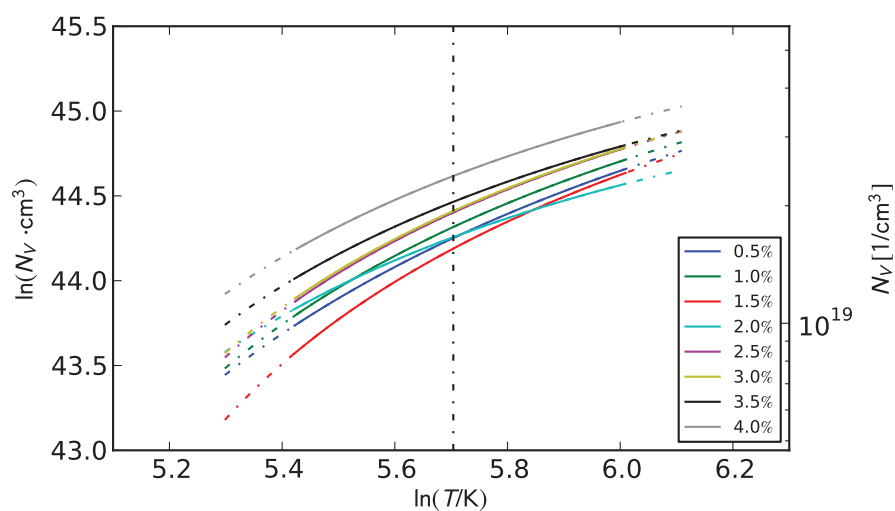


Abbildung 4.62: Effektive Zustandsdichte aufgetragen gegen den Logarithmus der Temperatur für verschiedene Diborankonzentrationen (siehe Legende).

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.11: Effektive Zustandsdichte, Exponenten für die Temperaturabhängigkeit der effektiven Zustandsdichte, Steigung der Q-Funktion und reduzierte Fermi-Energie μ^* für Bor-dotierte μ c-Si-Proben

Probennummer	X_C^{RS} [%]	$N_V [10^{19} \cdot 1/\text{cm}^3]$	$N_V \propto T^*$	$E_Q [\text{meV}]$	μ^*
6091912	1	0,5	1,57	58	4,5
6091916	7	0,8	1,43	53	4,3
6091920	18	1,2	1,57	51	4,3
6092013	25	1,4	1,68	51	4,1
6092017	42	1,6	1,61	49	4,3
6092021	50	1,5	1,24	48	4,0
6092119	57	1,1	1,58	63	3,3
6092618	60	1,5	1,56	75	2,0
6092621	59	1,6	1,55	60	2,9
6092718	59	1,4	1,77	55	3,7
6092720	59	1,7	1,52	53	4,1
6092818	55	1,7	1,49	51	4,1
6092921	56	1,8	1,32	47	3,9
6092820	51	2,1	1,28	43	3,7

Temperaturabhängigkeit von N_V

Abbildung 4.61 und Abbildung 4.62 zeigen die effektive Zustandsdichte als Funktion der Temperatur für Proben aus der Silan- bzw. der Dotierungsserie.

Wie bereits im vorherigen Abschnitt angemerkt, gibt der Verlauf der Thermokraft aufgrund der konstanten Ladungsträgerkonzentration die Temperaturabhängigkeit der effektiven Zustandsdichte an der Valenzbandkante wieder. Dementsprechend ergibt sich für den Exponenten der Temperatur in Gleichung 2.15 für die effektive Zustandsdichte ebenfalls ein Wert, der ungefähr gleich $3/2$ ist (siehe vierte Spalte in Tabelle 4.11). Zur Berechnung des Temperaturexponenten bei Raumtemperatur wurde jeweils eine lineare Regression für Temperaturen zwischen 270 K und 330 K durchgeführt. Die gestrichelten Linien in Abbildung 4.61 und Abbildung 4.62 ergeben sich hier für ein Temperaturintervall von 200 K bis 450 K.

Auch hier sind die Intervalle, in denen Thermokraft- und Hall-Messungen vorliegen, durch durchgezogene Linien gekennzeichnet.

Aufgrund der Entartung ist eine analytische Berechnung der reduzierten Fermi-Energie μ^* nicht möglich. Die Newton-Raphsonsche Methode erlaubt auch hier die numerische Lösung der Thermokraftintegrale:

$$S = \frac{k_B}{e} \left[\frac{4F_3(\mu^*)}{3F_2(\mu^*)} - \mu^* \right]. \quad (4.15)$$

F_2 und F_3 sind hierbei die ganzzahligen Fermi-Dirac-Integrale, die sich unter der Annahme von ionisierten Störstellen als limitierender Faktor des Transports ergeben.

Bei der Berechnung der effektiven Zustandsdichte wird nun statt der Boltzmann- die Fermi-Dirac-Statistik verwendet:

$$n = N_V \cdot F_{1/2}(\mu^*). \quad (4.16)$$

$F_{1/2}$ bezeichnet hierbei das halbzahlige Fermi-Dirac-Integral.

Auffallend ist, dass sich bei den 14 hier untersuchten Proben in Bezug auf die Temperaturabhängigkeit kaum Abweichungen von dem Modell für kristalline Halbleiter ergeben. Dies steht ganz im Gegensatz zu den vorher untersuchten n-dotierten Proben. Hohe Defektkonzentrationen sind wahrscheinlich nur für Veränderungen der Zustandsdichte innerhalb der „Bandlücke“ verantwortlich. Da sich das Fermi-Niveau im Fall dieser hochdotierten $\mu\text{-Si}$ -Proben jedoch unterhalb der Valenzbandkante befindet, sind diese Messungen für Abweichungen der Zustandsdichte in der Bandlücke nicht empfindlich.

Umgekehrt bedeutet dies möglicherweise, dass die Zustandsdichte außerhalb der Bandlücke nur wenig von der von kristallinem Silizium abweicht.

Einfluss der Kristallinität auf N_V

Analog zu Abbildung 4.14 auf Seite 71 und Abbildung 4.27 auf Seite 83 für n-dotierte Proben werden für p-dotierte Proben in Abbildung 4.63 die Raumtemperaturwerte der effektiven Zustandsdichte gegen die Kristallinität aufgetragen. Folgendes fällt dabei auf:

1. Die effektive Zustandsdichte für Proben unterhalb der Perkolationsschwelle von ungefähr 30 % liegt wesentlich niedriger als für die bereits untersuchten n-dotierten Proben (vgl. auch Abbildung 4.14). In diesem Abschnitt wurde jedoch der Transport an der Valenzbandkante untersucht und N_V statt N_C berechnet.
2. Alle $\mu\text{-Si}$ -Proben weisen höhere Werte für die effektive Zustandsdichte bei Raumtemperatur auf als vom Modell der normierten effektiven Zustandsdichte vorausgesagt.
3. Die effektive Zustandsdichte nimmt mit zunehmender Kristallinität zu, oberhalb von 57 % scheint die effektive Zustandsdichte jedoch wieder zu sinken. Dies gilt sowohl für die Serie von Proben mit unterschiedlichen Silankonzentrationen, als auch für die Serie mit unterschiedlichen Dotierungen. (X_C^{RS} liegt für diese Proben zwischen 50 und 60 %.)

Für alle Messungen wurde auch hier davon ausgegangen, dass Stöße an ionisierten Störstellen den Transport dominieren. Aufgrund der Entartung ist der Stoßterm jetzt jedoch nicht mehr konstant, sondern von der reduzierten Fermi-Energie abhängig (vgl. Gleichung 4.15).

Aufgrund der vermutlich vorhandenen hochleitfähigen Schicht direkt über der Substrat-Schicht-Grenzfläche, ist die Perkolationsschwelle von ungefähr 30 % für homogenere Proben nicht mehr ausschlaggebend. Die – je nach Gesamtkristallinität der Proben – bis zu einigen hundert Nanometer dicke amorphe Siliziumschicht führt also

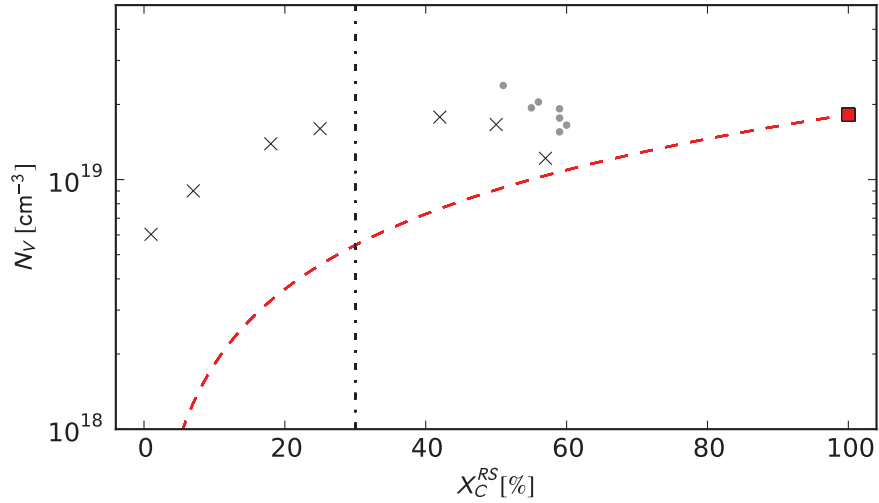


Abbildung 4.63: Effektive Zustandsdichte als Funktion der Kristallinität. Die gestrichelte Linie entspricht $N_C \cdot X_C^{\text{RS}}$. Die grauen Punkte markieren die effektiven Zustandsdichten der Proben aus der Dotierungsserie.

lediglich zur Reduzierung der auf das Gesamtvolumen bezogenen Ladungsträgerkonzentration. Der Transport durch die mikrokristalline Schicht oberhalb der Substrat-Schicht-Grenzfläche dominiert den Hall-Effekt und die Leitfähigkeitsmessung. Ein weiteres Absinken der effektiven Zustandsdichte unterhalb der Perkolationschwelle ist insofern plausibel.

Ausgehend von dem Modell der normierten effektiven Zustandsdichte, nimmt die effektive Zustandsdichte mit sinkendem kristallinen Volumenanteil ab (vgl. Abschnitt 4.1.1). Unter der Annahme, dass dieses Modell auch für die hier untersuchten Proben gilt, müssten sich alle durch Kreuze (Silanserie) und Punkte (Dotierungsserie) markierten Messpunkte auf der eingezeichneten gestrichelten roten Linie befinden. Das rote Quadrat bei 100 % markiert die effektive Zustandsdichte am Valenzband für kristallines Silizium.

Wenn die Beweglichkeit der Ladungsträger jedoch, wie bereits besprochen, unterschätzt wird, wird sowohl die Ladungsträgerkonzentration als auch die effektive Zustandsdichte systematisch überschätzt. (Auch hier könnte also die Hall-Beweglichkeit durch die Beweglichkeit der Ladungsträger im amorphen Volumenanteil stark reduziert sein, wie auch auf Seite 88 diskutiert.)

Das Absinken der effektiven Zustandsdichte für $X_C^{\text{RS}} > 42\%$ kann möglicherweise auch hier durch ein Ansteigen der Defektkonzentration erklärt werden. Da die Ladungsträgerkonzentration parallel sinkt, nimmt auch die effektive Zustandsdichte als Vorfaktor zur Berechnung der Ladungsträgerkonzentration ab. Auch hier sollte angemerkt werden, dass die Zunahme der Defektkonzentration durch mögliche systematische Fehler

bei der Bestimmung der Beweglichkeit stark überschätzt würde. Defektkonzentrationen im Bereich von $10^{19} / \text{cm}^3$ erscheinen zu hoch.

Unter der Annahme, dass der exponentielle Bandausläufer an der Valenzbandkante auch den experimentell bestimmten Wert N_V beeinflusst, ist noch eine andere Erklärung denkbar: Analog zum Transport an der Leitungsbandkante (vgl. Seite 102), sollte die gemessene Ladungsträgerkonzentration n aufgrund der Zustandsdichte in den Bandausläufern bei der gleichen Position des Fermi-Niveaus höher sein als bei nicht-kristallinen Materialien. Die effektive Zustandsdichte N_V als Vorfaktor zur Berechnung von n muss dementsprechend ebenfalls größer sein, als N_V für c-Si. Wenn von zusätzlichen Zuständen im Bandausläufer von mehr als $10^{19} / \text{cm}^3$ ausgegangen wird – auch diese Zustände gehen dabei nur anteilig, abhängig von X_C^{RS} , in N_V ein –, erscheint eine höhere Zustandsdichte im Vergleich zu Berechnungen ohne Einbeziehung der Zustände im Bandausläufer plausibel. Als alleiniger Grund für die großen Abweichungen der experimentell bestimmten effektiven Zustandsdichten von den Modellrechnungen in Abbildung 4.63 reichen die Zustände in den Bandausläufern jedoch nicht als Erklärung aus, zumal aufgrund der Position des Fermi-Niveaus in der Nähe der Valenzbandkante kein besonders großer Einfluss auf N_V durch die Bandausläufer zu erwarten ist (vgl. auch Abbildung 4.48).

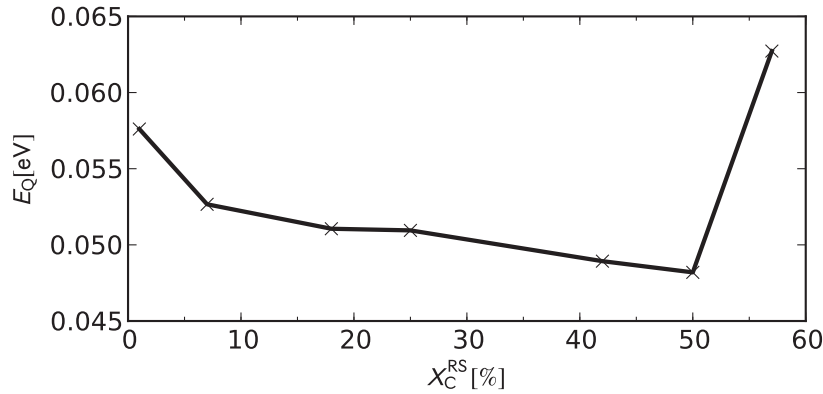


Abbildung 4.64: Steigung der Q-Funktion E_Q in Abhängigkeit von der Kristallinität für Proben aus der Silanserie.

Eine Zunahme der Defekte zeigt auch die Analyse der Steigung der Q-Funktion in Abbildung 4.64. Bis zu einer Kristallinität von 50 % sinkt E_Q als Maß für die Größe der Potentialfluktuationen. Bei höherer Kristallinität steigt E_Q um ca. 15 meV. Ein Ansteigen der Anzahl von geladenen Defekten könnte zu einem Wachsen der Potentialfluktuationen führen (siehe auch Abschnitt 4.1.3).

Bei sehr hoher Dotierung von $\mu\text{c-Si}$ kann es auch zur Ausbildung von Störbändern kommen. Das Akzeptor- und Valenzband könnte möglicherweise sogar ineinander übergehen. Die gemessene Temperaturabhängigkeit der effektiven Zustandsdichte, die mit den Voraussagen des Modells für kristalline Halbleiter übereinstimmt, spricht jedoch dafür, dass zumindest die Zustandsdichte im Bereich außerhalb der Bandlücke der von

kristallinem Silizium ähnelt. Denn aus dem wurzelförmigen Verlauf der Zustandsdichte ($D(E) \propto \sqrt{E_V - E}$) folgt bei Integration über Zustandsdichte und Fermi-Dirac-Funktion für die effektive Zustandsdichte: $N_C \propto T^{3/2}$. Selbst wenn ein Störband oberhalb des Valenzbandes existiert, hätte dies aufgrund der Lage des Fermi-Niveaus keinen oder nur einen geringen Einfluss auf die effektive Zustandsdichte.

4.2.5 Zusammenhang zwischen effektiver Masse und Gitterparameter

Da alle HWCVD-Proben eine sehr hohe Dotierung aufweisen, soll in diesem Unterabschnitt der Einfluss der Dotierung auf die effektive Masse der Ladungsträger untersucht werden. Eine höhere effektive Masse der Ladungsträger könnte ebenfalls zu einer höheren effektiven Zustandsdichte beitragen (vgl. Gleichungen 2.14 und 2.15). Die effektive Masse nimmt dabei mit sinkendem Gitterparameter zu.

Bei kristallinem Silizium konnte eine Abnahme des Gitterparameters a mit ansteigender Dotierung festgestellt werden [171, 172]. Allgemein gilt für Legierungen mit den Gitterparametern a_A und a_B der Komponenten A und B (hier also Silizium und Bor) die Vegardsche Regel [173]:

$$a_{AB} = a_A \cdot (1 - x_B) + a_B \cdot x_B. \quad (4.17)$$

Bei einer Abweichung des Gitterparameters von Bor von dem von Silizium – eine sehr hohe Dotierung von Bor vorausgesetzt – ist auch eine Abweichung des mit Röntgenbeugung (XRD) bestimmten Gitterparameters der Legierung laut Gleichung 4.17 zu erwarten. Da Bor jedoch nicht in der Diamantstruktur und außerdem in verschiedenen allotropischen Zuständen vorkommt [172], ist der Vergleich der Atomvolumina sinnvoller. Für Bor und Silizium liegt der Atomradius laut Slater [174] bei 0,85 bzw. 1,10 Å. Bei hohen Borkonzentrationen kann daher von einer Kontraktion des Siliziums ausgegangen werden.

Um auch bei den hier untersuchten p-dotierten $\mu\text{c-Si}$ -Proben eine Abnahme des Gitterparameters nachzuweisen, wurden drei der Proben aus der Dotierungsserie mit Hilfe von XRD untersucht. Zusätzlich stehen noch zwei weitere hochdotierte PECVD-Proben zur Verfügung, deren Gitterparameter ebenfalls bestimmt wurden. Um bei diesen $\mu\text{c-Si-PECVD}$ -Proben ähnlich hohe Bor-Dotierungen zu erreichen wie mit der HWCVD-Methode, wird zusätzlich bei der Deposition des Materials Chlorosilan und Siliziumtetrafluorid eingesetzt. Hierdurch sind hohe kristalline Volumenanteile auch bei hohen Dotierungen möglich. Bor-dotierte $\mu\text{c-Si}$ -Proben mit Leitfähigkeiten von bis zu 300 S/cm konnten mit dieser Methode hergestellt werden [167, 175].

Für die effektive Masse m^* gilt außerdem [57]:

$$m^* \propto 1/a. \quad (4.18)$$

Daher sollte auch die effektive Masse, also die inverse Krümmung der Dispersionsrelation (vgl. Gleichung 2.7), mit ansteigender Dotierung zunehmen. Im Einzelfall ist eine

4.2 Untersuchungen an p-dotiertem $\mu\text{c-Si}$

Transformation zwischen diesen Größen mit einem großen mathematischen Aufwand verbunden [57]. Insbesondere aufgrund der großen Unsicherheit über die genaue Beschaffenheit des Materials soll hier daher nur ein möglicher Trend untersucht werden. Für korrekte Berechnungen wären außerdem auch Informationen zur Veränderung der Bandlücke bei Variation der Dotierung notwendig.

Aus den bereits im vorherigen Abschnitt berechneten effektiven Zustandsdichten kann mit Hilfe von Gleichung 2.15 die effektive Masse bestimmt werden:

$$m_p^* = \frac{h^2}{2\pi k_B T} \cdot \left(\frac{N_V}{2} \right)^{2/3}. \quad (4.19)$$

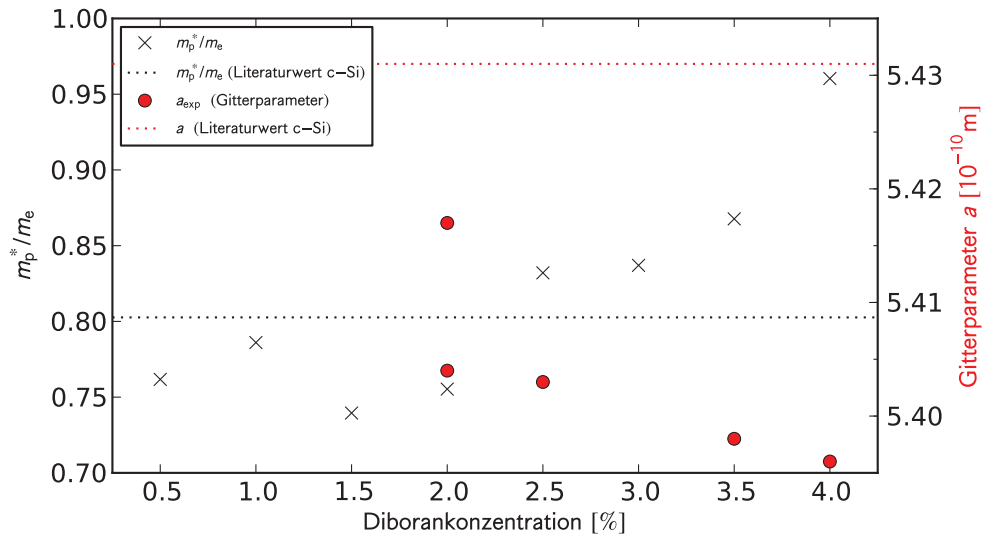


Abbildung 4.65: Effektive Masse und Gitterparameter als Funktion der Dotierung. Die Literaturwerte für die effektive Masse von Löchern und für den Gitterparameter für Silizium sind eingezeichnet.

Abbildung 4.65 zeigt den Gitterparameter a und die effektiven Masse der Löcher (m_p/m_e) in Abhängigkeit von der Diborankonzentration. XRD-Messungen für Proben zwischen 2 und 4 % Diborankonzentration zeigen ein Absinken des Gitterparameters mit höheren Diborankonzentrationen und bestätigen damit vorherige Untersuchungen an kristallinem Silizium [171, 172]. Der Literaturwert des Gitterparameters a ist als rot gestrichelte Linie bei 5,431 Å eingezeichnet. Zur Bestimmung des Absolutwertes des Gitterparameters ist die hier eingesetzte XRD-Apparatur nicht geeignet, jedoch können relative Abweichungen zumindest einen Trend zu abnehmenden Gitterparametern bei ansteigender Dotierung aufzeigen.

Für die untersuchten p-dotierten HWCVD-Proben zeigt Abbildung 4.65 eine Zunahme der effektiven Masse mit zunehmender Dotierung. Bis zu einer Dotierung von 2 %

Tabelle 4.12: $\mu\text{c-SiC}$ -Proben

Probennummer	MMS-Konzentration [%]	TMAI-Konzentration [%]	Druck [Pa]
05C239	0,50	0	50
05C241	0,30	0	100
05C247	0,30	0	110
08H014	0,60	0	75
08H016	0,60	1	75
08H040	0,30	0	75
08H041	0,30	1	75
08H042	0,30	0,5	75
08H043	0,30	0,75	75
08H048	0,15	1	75
08H051	0,15	0	75
08H097	0,30	1	25
08H103	0,30	1	100
08H104	0,30	1	150
08H105	0,30	1	200
08H106	0,30	1	280
08H107	0,30	1	250
08o114	0,30	1	75

schwankt das Verhältnis der effektive Masse und der Masse des Elektrons um einen Wert von 0,75. Bei höheren Dotierungen steigt m_p^*/m_e auf bis zu 0,96. Der Literaturwert für die effektive Masse von Löchern ist bei $m_p^*/m_e = 0,81$ eingezeichnet.

Abschließend lässt sich feststellen, dass eine Zunahme der effektiven Masse möglicherweise durchaus mitverantwortlich für die höhere effektive Zustandsdichte – im Vergleich mit dem Literaturwert für kristallines Silizium – ist. Die weitaus höheren Abweichungen der effektiven Zustandsdichte bei den Proben aus der Silanserie in Abbildung 4.63 sind wahrscheinlich nicht allein mit einer höheren effektiven Masse zu erklären. Da die Raman-Messungen eine Zweischichtstruktur der Proben zeigen, ist nicht klar, wie groß der Einfluss des amorphen Materials auf die effektive Zustandsdichte tatsächlich ist.

4.3 Undotierte und Aluminium-dotierte $\mu\text{c-SiC}$ -Proben

Nach der Untersuchung von n- und p-dotierten $\mu\text{c-Si}$ -Proben werden in diesem Abschnitt die elektronischen Eigenschaften von mikrokristallinen Siliziumkarbidproben ($\mu\text{c-SiC}$ -Proben) analysiert. Im Gegensatz zu $\mu\text{c-Si}$ -Schichten existiert bis heute kein eindeutiges Verfahren, um auch bei $\mu\text{c-SiC}$ -Schichten auf den kristallinen Anteil zu schließen.

Die Charakterisierung der $\mu\text{c-SiC}$ -Proben aus Tabelle 4.12 erfolgt dabei, analog zu der Charakterisierung der $\mu\text{c-Si}$ -Schichten, mit Hilfe von Hall-Effekt-, Thermokraft- und

Leitfähigkeitsmessungen. Insbesondere der Einfluss der Monomethylsilankonzentration (MMS-Konzentration), des Drucks und eines zusätzlichen Dotiergases wird untersucht. Die Monomethylsilankonzentration gibt dabei das Verhältnis des MMS-Flusses zum Gesamtfluss bestehend aus MMS und Wasserstoff an.

4.3.1 Hall-Messungen

Abbildungen 4.66 bis 4.68 zeigen Ladungsträgerkonzentration, Beweglichkeit der Ladungsträger und Leitfähigkeit für drei SiC-Proben, die mit unterschiedlicher MMS-Konzentration und Depositionsdruck in der HWCVD-Kammer hergestellt wurden (vgl. Tabelle 4.12). Die Depositionsbedingungen von Probe 05C241 und 05C247 sind bis auf den Depositionsdruck, 110 statt 100 Pa, identisch. Die MMS-Konzentration der Probe 05C239 beträgt dagegen 0,5 statt 0,3 % wie bei den anderen beiden Proben. Außerdem liegt der Depositionsdruck dieser Probe bei nur 50 Pa. Bei allen drei Proben wurde ein negatives Hall-Vorzeichen gemessen.

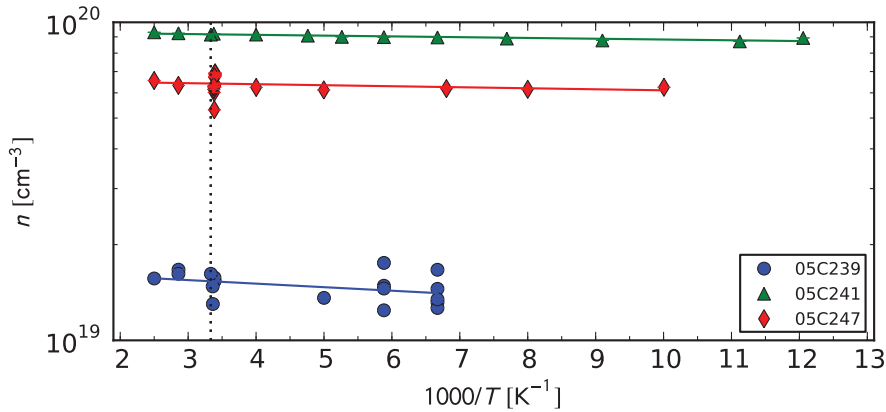


Abbildung 4.66: Ladungsträgerkonzentration in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur für unterschiedliche n-Typ SiC-Proben (siehe Legende).

Die Ladungsträgerkonzentration aller drei Proben in Abbildung 4.66 weisen nahezu keine Temperaturabhängigkeit auf. Für die Proben 05C241 und 05C247 konnte eine Ladungsträgerkonzentration zwischen $6 \cdot 10^{19}$ und $9 \cdot 10^{19} / \text{cm}^3$ bestimmt werden. Die Probe 05C239 besitzt dagegen nur eine Ladungsträgerkonzentration von ungefähr $1 \cdot 10^{19} / \text{cm}^3$. Das n-Typ Verhalten der Proben kann durch Verunreinigungen im Material erklärt werden. Dabei kommt Stickstoff als Donator in Frage [49, 176].

Für die Beweglichkeit in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur in Abbildung 4.67 wird ein ähnliches Verhalten wie für die $\mu\text{C-Si}$ -Proben festgestellt. Es ist ebenfalls eine Krümmung des Kurvenverlaufs festzustellen. Der Verlauf der Beweglichkeit und die Beweglichkeit bei Raumtemperatur ($3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) der Proben 05C241 und 05C247 unterscheiden sich nur marginal, während die Probe 05C239 eine höhere

4 Ergebnisse und Diskussion

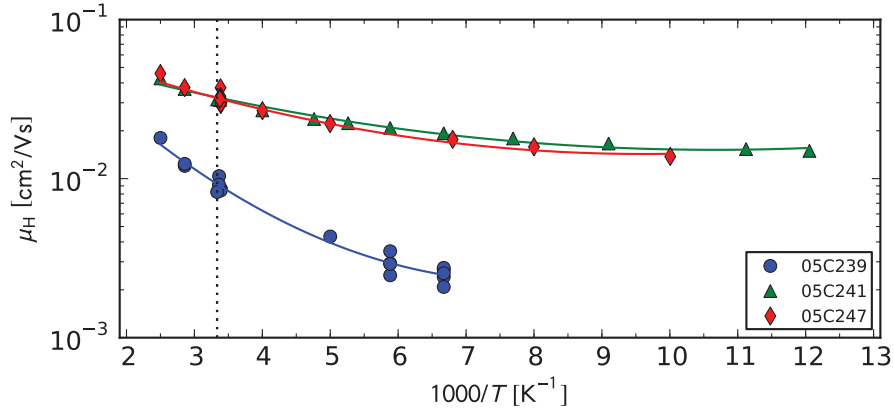


Abbildung 4.67: Beweglichkeit der Ladungsträger in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur für unterschiedliche n-Typ SiC-Proben (siehe Legende).

Aktivierungsenergie, mit 40 statt 10 meV, und eine niedrigere Beweglichkeit bei Raumtemperatur ($1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) aufweist.

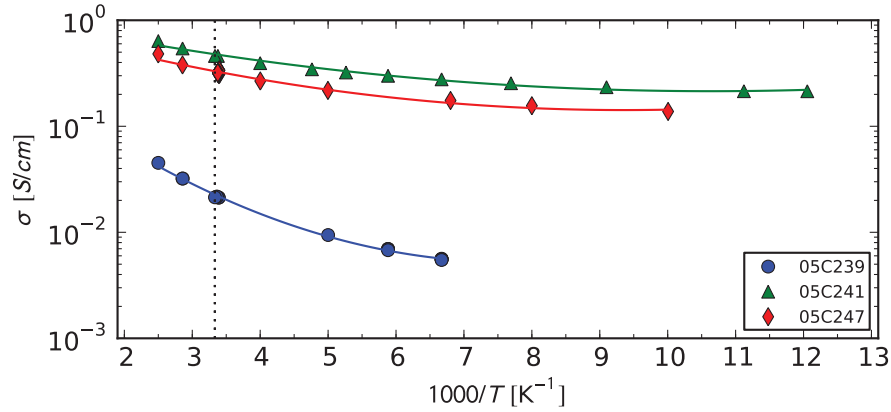


Abbildung 4.68: Leitfähigkeit der Ladungsträger in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur für unterschiedliche n-Typ SiC-Proben (siehe Legende).

Abbildung 4.68 zeigt die Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur. Die Leitfähigkeiten bei Raumtemperatur liegen für die drei Proben zwischen $2 \cdot 10^{-2}$ und $5 \cdot 10^{-1} \text{ S/cm}$. Aufgrund der nahezu temperaturunabhängigen Ladungsträgerkonzentration unterscheidet sich der Verlauf der Leitfähigkeit kaum von dem der Beweglichkeit in Abbildung 4.67.

Da sich zwei Parameter bei den untersuchten Proben unterscheiden, ist es schwer zu beurteilen, ob eine Variation des Depositionsdrucks oder der MMS-Konzentration das kristalline Wachstum stärker begünstigt. Zumindest sprechen die höhere Beweglichkeit

4.3 Undotierte und Aluminium-dotierte $\mu\text{c-SiC}$ -Proben

und Ladungsträgerkonzentration der beiden Proben, die bei höherem Druck und geringerer MMS-Konzentration abgeschieden wurden, für $\mu\text{c-SiC}$ mit höherem kristallinen Volumenanteil. Im Folgenden wird der Einfluss der beiden Parameter jedoch auch einzeln untersucht.

Die Auswertung der Hall-Messungen für die restlichen in Tabelle 4.12 aufgelisteten mikrokristallinen Siliziumkarbidproben gestaltete sich schwierig. Trotz der relativ hohen Leitfähigkeiten der „besten“ Proben ist die gemessene Hall-Spannung sehr klein. Die Beweglichkeit, die proportional zur Hall-Spannung ist, muss daher ebenfalls sehr gering sein. Sowohl bei den hier vermessenen Proben (vgl. Abbildung 4.67) als auch bei früheren Messungen [177] lagen die Hall-Beweglichkeiten der n-Typ $\mu\text{c-SiC}$ -Proben in der Größenordnung von $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Damit liegen die gemessenen maximalen Hall-Beweglichkeiten von $\mu\text{c-SiC}$ -Proben ungefähr zwei Größenordnungen unter denen von $\mu\text{c-Si}$ -Proben.

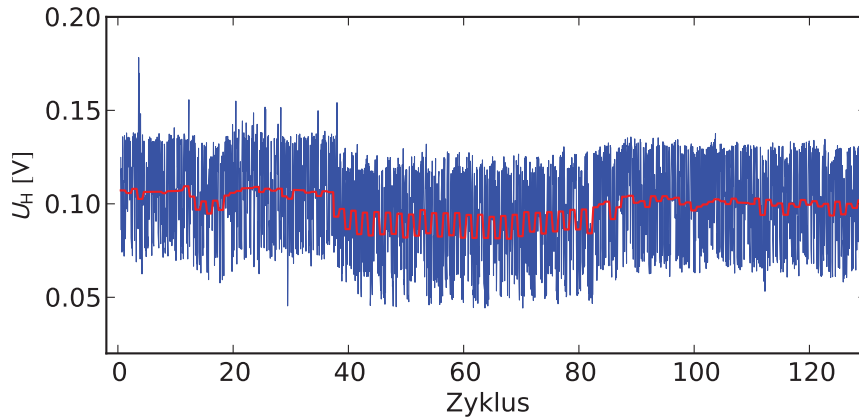


Abbildung 4.69: Verlauf der Hall-Spannung U_H über die Zeit. Erst nach 40 Messzyklen ist ein klares Signal zu erkennen. Ab dem 80. Zyklus überwiegt wieder das Rauschen.

Bei vielen Messungen ist das Signal so klein, dass eine Auswertung nicht sinnvoll erscheint. Teilweise kommt es aber auch im Laufe einer Messung zu plötzlich ansteigender Hall-Spannung (siehe Abb. 4.69). Eine mögliche Erklärung besteht in dem vorhandenen amorphen Anteil der SiC-Proben. Beim Betrachten von Abbildung 2.6 sind kristalline Strukturen sehr gut erkennbar. Jedoch ist ein hoher Anteil von amorphem Material zwischen den Kristalliten zu sehen. Im Allgemeinen werden bei einer Hall-Messung 100 V zwischen den Basiskontakten angelegt. Wenn davon ausgegangen wird, dass die kristallinen Bereiche hochleitfähig sind, liegen große Potentialdifferenzen vor allem zwischen den Kristalliten, also im amorphen Material, an. Kommt es zum Durchbruch, steigt auch die Beweglichkeit stark an. Dementsprechend sollte auch die Leitfähigkeit steigen. Da jedoch ein so plötzlicher Anstieg der Hall-Spannung nur sehr selten in stundenlangen Messungen erfasst wurde und von dem Messprogramm nur eine durchschnittliche Leitfähigkeit

4 Ergebnisse und Diskussion

berechnet wurde, konnte dies im Nachhinein nicht nachgewiesen werden.

Für Probe 08H043 ist dies beispielsweise der Fall. Bei den ersten 30 Messungen kann aus dem Rauschen kein eindeutiges Signal herausgefiltert werden. Bei weiteren Messungen steigt dann die Hall-Spannung um etwa eine Größenordnung an. Innerhalb der weiteren 40 Halbzyklen liegt die Hall-Spannung bei 5 mV. Die Beweglichkeit würde ungefähr bei $6 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ liegen, damit wäre die Beweglichkeit weit höher als bei allen vorherigen Messungen der Beweglichkeit an n- und p-dotiertem $\mu\text{c-SiC}$.

Möglicherweise verringert sich die Beweglichkeit der Ladungsträger in $\mu\text{c-SiC}$ durch stärkere Potentialfluktuationen im Vergleich zu $\mu\text{c-Si}$ (siehe auch Abschnitt 4.4).

4.3.2 Leitfähigkeits- und Thermokraftmessungen

Im Folgenden soll der Einfluss unterschiedlicher Depositionsparameter auf Leitfähigkeits- und Thermokraftmessungen untersucht werden.

Einfluss der TMAI-Konzentration

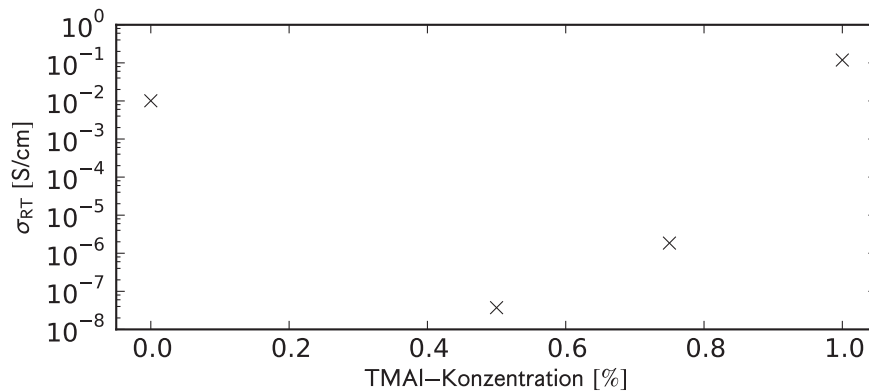


Abbildung 4.70: Leitfähigkeit bei Raumtemperatur als Funktion der TMAI-Konzentration. Mit steigender Konzentration ist zuerst ein Absinken und darauffolgend ein Wiederansteigen der Leitfähigkeit festzustellen. Die Donatoren im ursprünglich n-dotierten Material werden möglicherweise kompensiert.

Abbildung 4.70 zeigt die Leitfähigkeit von unterschiedlichen SiC-Proben als Funktion der TMAI-Konzentration. Die Leitfähigkeit der Probe 08H040 (TMAI-Konzentration: 0 %) beträgt bereits 10^{-2} S/cm . Eine hohe Anzahl von Verunreinigungen sorgt hier wahrscheinlich für eine hohe Ladungsträgerkonzentration (Elektronen) und folglich auch eine hohe Leitfähigkeit. Durch Beimischung von TMAI sinkt die Leitfähigkeit der Proben erst. Die minimale Leitfähigkeit dieser Probenserie mit ungefähr 10^{-8} S/cm wird bei

4.3 Undotierte und Aluminium-dotierte $\mu\text{C-SiC}$ -Proben

0,5 % TMAI-Konzentration erreicht. Eine weitere Erhöhung der TMAI-Konzentration führt zu einem Ansteigen der Leitfähigkeit auf bis zu 10^{-1} S/cm .

Die parallel durchgeführten Thermokraftmessungen liefern eine Erklärung für diesen Effekt: Abbildung 4.71 zeigt die Thermokraft in Abhängigkeit von der Temperatur für drei der Proben. Die Probe ohne Aluminium Dotierung zeigt ein negatives Vorzeichen des Seebeck-Koeffizienten. Die Messungen mit 0,75 und 1 % zeigen hingegen ein positives Vorzeichen. Es ist also davon auszugehen, dass die Probe ohne Beimischung von TMAI n-Typ Eigenschaften besitzt – dies bestätigt das Ergebnis der Hall-Messungen, die für $\mu\text{C-SiC}$ -Proben ohne Dotierung ebenfalls ein negatives Hall-Vorzeichen aufweisen.

Für die Probe mit 0,5 % TMAI konnte der Seebeck-Koeffizient aufgrund der Hochohmigkeit der Probe nicht bestimmt werden. Selbst bei der Probe mit einer TMAI-Konzentration von 0,75 % und einer Leitfähigkeit von ca. 10^{-6} S/cm führt der große Probenwiderstand zu Problemen bei den Thermokraftmessungen. In Abbildung 4.71 sind diese stärkeren Schwankungen der Thermospannung während einer Thermokraftmessung durch größere Fehlerbalken zu erkennen.

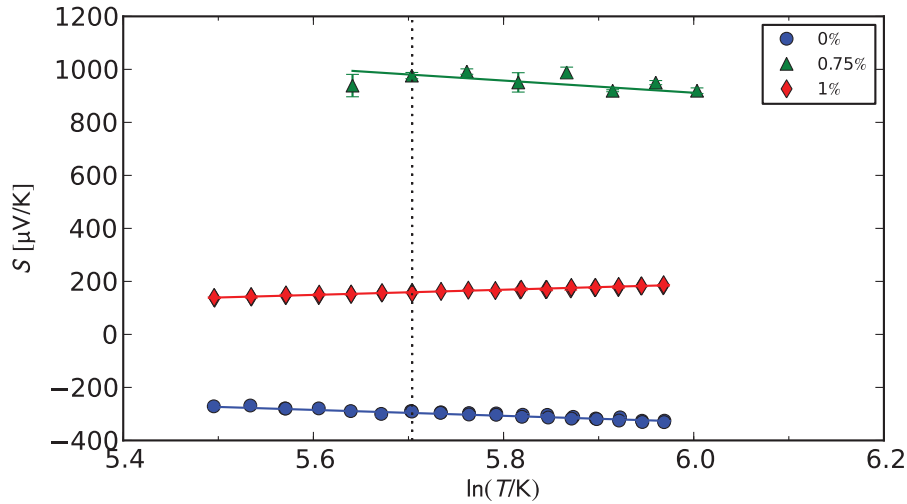


Abbildung 4.71: Thermokraft als Funktion der Temperatur für drei verschiedene TMAI-Konzentrationen (siehe Legende). Mit ansteigender Konzentration wird das unbeabsichtigte n-dotierte SiC-Material p-dotiert. Die Aluminium Atome übernehmen dabei die Rolle der Akzeptoren.

Die Vorzeichenumkehr der Thermokraft in Abbildung 4.71 kann folgendermaßen erklärt werden: Offensichtlich kompensieren die Aluminium-Atome durch zusätzliche Löcher die vorher zum elektronischen Transport zur Verfügung stehenden Elektronen. (Analog zu der Kompensation der Donatoren an $\mu\text{C-SiC}$ wurden von Beyer et al. Kompensationsexperimente an amorphem Silizium durchgeführt, die ebenfalls Vorzeichenwechsel in der Thermokraft zeigten [178].) Insgesamt stehen also weniger Ladungsträger

4 Ergebnisse und Diskussion

zur Verfügung. Mit weiter ansteigender Anzahl von Löchern – die Löcher sind jetzt also die Majoritätsladungsträger – dominieren diese den Transport, und die Leitfähigkeit steigt.

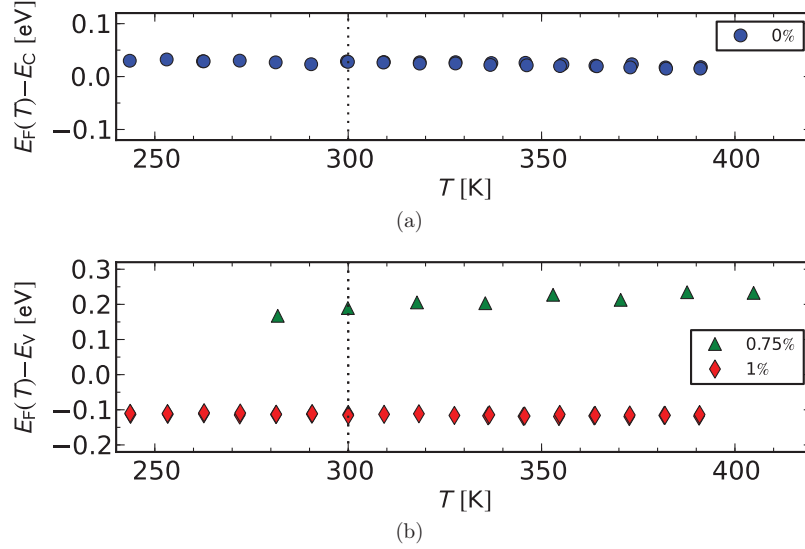


Abbildung 4.72: Abstand des Fermi-Niveaus von der Leitungsbandkante (a) bzw. Valenzbandkante (b) als Funktion der Temperatur (für Proben aus Abb. 4.71).

Bei der Auftragung der Thermokraft über dem Logarithmus der Temperatur fällt außerdem das unterschiedliche Vorzeichen der Steigung auf. Bei der Probe ohne TMAI im Depositionsgas nimmt der Betrag der Thermokraft mit zunehmender Temperatur zu. Auch bei stärkerer TMAI-Konzentration (1 %) ist das gleiche Verhalten zu beobachten. Wie bei den p-dotierten $\mu\text{-Si}$ -Proben in Abschnitt 4.2 ist auch hier davon auszugehen, dass die Ladungsträgerkonzentration bei den untersuchten Proben konstant ist. Der Absolutwert der Thermokraft ist auch hier proportional zu $\frac{3}{2}k_B/e \cdot \ln T$. (Probe 08H040: $m \approx 1,3 \cdot k_B/e$, Probe 08H041: $m \approx 1,2 \cdot k_B/e$). Nach den elektronischen Eigenschaften zu urteilen, verhält sich das hier untersuchte Material wie ein kristalliner Halbleiter. Die Thermokraftmessungen weisen auch hier, genauso wie bei den p-dotierten $\mu\text{-Si}$ -Proben in Abschnitt 4.2, auf einen wurzelförmigen Verlauf der Zustandsdichte hin. Mit Hilfe der vorliegenden Daten kann jedoch keine Aussage über die Zustandsdichte in der Bandlücke oder vorhandene Bandausläufer getroffen werden, da sich das Fermi-Niveau aufgrund der hohen Dotierung oberhalb der Leitungsbandkante bzw. unterhalb der Valenzbandkante befindet. Dies wird auch in Abbildungen 4.72a und 4.72b deutlich, in denen $E_F(T) - E_C$ bzw. $E_F(T) - E_V$ gegen die Temperatur aufgetragen ist. Auch hier wurde der Abstand von Leitungs- bzw. Valenzbandkante aus den Thermokraftmessungen berechnet, wobei Streuung an ionisierten Störstellen angenommen wurde. Das Fermi-Level, das sich ohne absichtliche Dotierung in Abbildung 4.72a im Bereich der Leitungsbandkante befindet,

4.3 Undotierte und Aluminium-dotierte $\mu\text{c-SiC}$ -Proben

sinkt mit steigender Dotierung über die Bandmitte hinaus in Richtung der Valenzbandkante (vgl. Abbildung 4.72b).

Die Probe 08H043 in Abbildung 4.71 mit einer TMAI-Konzentration von 0,75 % zeigt dagegen eine wesentlich stärkere Temperaturabhängigkeit. Grund dafür ist die stärkere Abhängigkeit des Fermi-Niveaus $E_F(T)$ von der Temperatur (vgl. Abbildung 4.72b). Das Verhältnis zwischen Löchern und Elektronen innerhalb dieser Probe ist wesentlich geringer, daher befindet sich das Fermi-Niveau näher an der Bandmitte als bei den anderen Proben. Da die Zustandsdichte in der Bandlücke um Größenordnungen geringer als unterhalb der Valenzbandkante ist, führt eine Veränderung der Temperatur zu wesentlich größeren Verschiebungen des Fermi-Niveaus. Aus den Thermokraftmessungen ergibt sich bei einer von 280 auf über 400 K ansteigenden Temperatur eine Verschiebung des Fermi-Niveaus um fast 100 meV, wohingegen das Fermi-Niveau der anderen beiden Proben nahezu temperaturunabhängig ist.

Die hohe Leitfähigkeit und die geringe Thermokraft der Probe mit 1 % TMAI-Konzentration sprechen für mikrokristalline Strukturen im untersuchten $\mu\text{c-SiC}$. Diese Ergebnisse werden durch optische Untersuchungen wie Raman- und Infrarotspektroskopie bestätigt [15]. Jedoch ist von einer Abnahme des kristallinen Volumenanteils mit steigender Dotierung auszugehen. Auch in Abbildung 2.6 auf Seite 18 sind die kolumnaren Strukturen des p-dotierten $\mu\text{c-SiC}$ s deutlich zu erkennen.

Einfluss des Monomethylsilans

Um den Einfluss des Monomethylsilans (MMS) auf das kristalline Wachstum von SiC besser zu verstehen, wird hier insbesondere die Thermokraft in Abhängigkeit von der Temperatur und unterschiedlichen MMS-Konzentrationen untersucht.

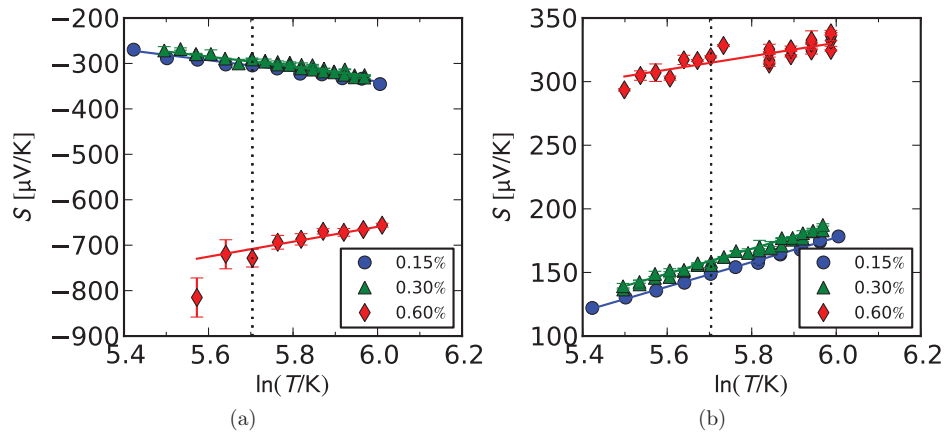


Abbildung 4.73: Thermokraft als Funktion der Temperatur für Probenreihen mit 0 % (a) und 1 % (b) TMAI-Konzentration bei unterschiedlichen MMS-Konzentrationen (siehe Legende).

4 Ergebnisse und Diskussion

Hierzu zeigt Abbildung 4.73 den Verlauf der Thermokraft für jeweils drei verschiedene MMS-Konzentrationen und TMAI-Konzentrationen 0 (4.73a) und 1 % (4.73b). Eine Erhöhung der MMS-Konzentration führt zu größerer struktureller Unordnung und damit zu amorphem Material [49, 130, 179]. Ohne – ebenso wie mit zusätzlicher TMAI-Dotierung – führt das Erhöhen der MMS-Konzentration zur Verringerung des Absolutbetrags der Thermokraft. In Abbildung 4.73a ändert sich zusätzlich das Vorzeichen der Steigung der Thermokraft bei einer MMS-Konzentration von 0,6 %. Analog zu dem der $\mu\text{c-Si}$ -Proben entspricht der Verlauf der Thermokraft dieser Probe eher dem eines Halbleiters mit einer geringeren Ladungsträgerkonzentration (vgl. auch Abbildungen 4.1a und 4.2a), verursacht durch die geringere Dotiereffizienz von amorphen Halbleitern. Die Proben mit 0,15 und 0,30 % hingegen weisen die elektronischen Eigenschaften auf, die wir auch bei hochdotierten mikrokristallinen Siliziumproben messen konnten (siehe Abschnitt 4.2). Bei einer linearen Anpassung der Thermokraftdaten beträgt die Steigung ungefähr $1,3 \cdot k_B/e$. Auch hier stimmen die Daten also sehr gut mit dem kristallinen Halbleitermodell überein. Der Verlauf der temperaturabhängigen Thermokraft spricht für parabolische Bänder [33].

Abbildung 4.73b zeigt die Thermokraft als Funktion der Temperatur bei einer TMAI-Konzentration von 1 %. Der Absolutwert der Thermokraft ist wesentlich kleiner für die unterschiedlichen MMS-Konzentrationen als in Abbildung 4.73a. Da auch die Leitfähigkeit bei der hier verwendeten p-Dotierung größer ist als im Fall der unbeabsichtigten n-Dotierung (vgl. Abbildung 4.70), wird die Ladungsträgerkonzentration der Löcher wesentlich größer sein als die der Elektronen im Fall des n-dotierten SiCs.

Einfluss des Drucks

Der Einfluss des Depositionsdrucks auf die elektronischen Eigenschaften von $\mu\text{c-Si}$ sollte mit einer Serie von Proben mit einem Depositionsdruck von 25 bis 280 Pa untersucht werden.

Abbildung 4.74 zeigt Leitfähigkeitsmessungen für unterschiedliche Probenstücke aus der gleichen Deposition. Hierbei fällt auf, dass die von Chen et al. [15] gemessenen Leitfähigkeiten höher sind als die hier untersuchten Probenstücke („Sellmer 2010“). Sowohl die optischen Untersuchungen [15] als auch die von Chen et al. gemessenen Leitfähigkeiten zeigen, dass bei einem Druck von 100 Pa hochleitfähiges p-dotiertes $\mu\text{c-Si}$ -Material hergestellt werden kann. Lateral leicht inhomogenes Material könnte die Abweichungen der Leitfähigkeiten um fast eine Größenordnung erklären.

4.3.3 Effektive Zustandsdichte

Wie auch bei n- und p-dotiertem $\mu\text{c-Si}$ kann im Fall von $\mu\text{c-SiC}$ durch Kombination der Ergebnisse von Hall- und Thermokraft ebenfalls eine effektive Zustandsdichte bestimmt werden. Aufgrund der unterschiedlichen effektiven Masse von Silizium und Siliziumkarbid unterscheidet sich auch die effektive Zustandsdichte der beiden Materialien.

Nur für die n-Typ $\mu\text{c-SiC}$ -Proben 05C239, 05C41 und 05C247 liegen Thermokraft- und Hall-Messungen vor. Die effektive Zustandsdichte als Funktion der Temperatur für

4.3 Undotierte und Aluminium-dotierte $\mu\text{c-SiC}$ -Proben

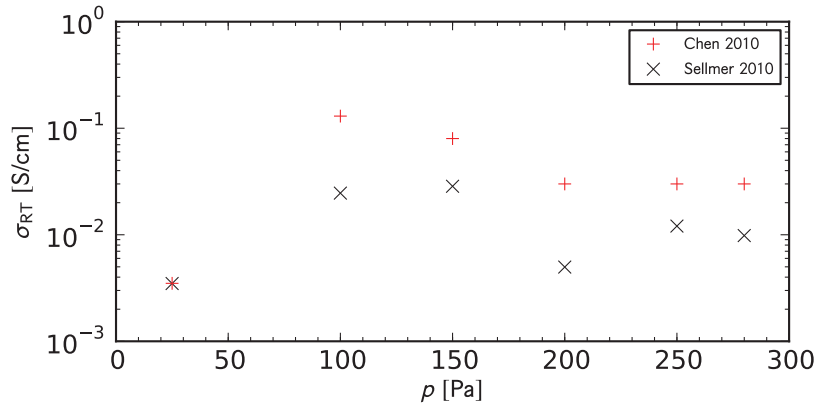


Abbildung 4.74: Leitfähigkeit bei Raumtemperatur als Funktion des Depositionsdrucks. Hierbei wurden Messungen an verschiedenen Proben aus der gleichen Deposition durchgeführt. Die Messungen aus [15] „Chen 2010“ und „Sellmer 2010“ wurden an verschiedenen Positionen auf der Probe durchgeführt.

Tabelle 4.13: Effektive Zustandsdichten N_C und N_V für unterschiedliche Polytypen von kristallinem SiC

Polytyp	$N_V(T)$	$N_V(300\text{ K})$	$N_C(T)$	$N_C(300\text{ K})$
3C-SiC	$2,2 \cdot 10^{15} \cdot T^{3/2} \text{ cm}^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{15} \cdot T^{3/2} \text{ cm}^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
4H-SiC	$4,8 \cdot 10^{15} \cdot T^{3/2} \text{ cm}^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{15} \cdot T^{3/2} \text{ cm}^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
6H-SiC	$4,8 \cdot 10^{15} \cdot T^{3/2} \text{ cm}^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{15} \cdot T^{3/2} \text{ cm}^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

diese Proben zeigt Abbildung 4.75. Auch hier liegt, analog zu den $\mu\text{c-Si}$ -Proben, eine Steigung zwischen 1,4 und 1,5 vor. Somit entsprechen die elektronischen Eigenschaften der SiC-Proben ebenfalls den Erwartungen für kristalline Halbleiter.

Der Absolutwert der effektiven Zustandsdichte weist bei Raumtemperatur mit $7 - 9 \cdot 10^{18} / \text{cm}^3$ nur leichte Abweichungen von den Literaturwerten in Tabelle 4.13 [44, 180] für unterschiedliche Polytypen von kristallinem SiC auf. Die Abweichungen erklären sich möglicherweise auch hier aus den unterschiedlichen kristallinen Volumenanteilen.

Umgekehrt kann jedoch auch Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit aus Thermokraft- und Leitfähigkeitsmessungen berechnet werden, falls von der für kristallines SiC gültigen effektiven Zustandsdichte ausgegangen wird.

Für eine erste Abschätzung der Ladungsträgerkonzentration in p-dotiertem $\mu\text{c-SiC}$ wird im Folgenden ein Wert von $N_V = 1,1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (vgl. Tabelle 4.13) bei Raumtemperatur angenommen, da bereits durchgeführte Strukturuntersuchungen bei den hier vorliegenden Proben eine kubische Phase nahelegen.

Abbildung 4.76 zeigt die so berechneten Beweglichkeiten und Ladungsträgerkonzentrationen für Proben unterschiedlicher MMS-Konzentrationen bei einer TMAI-

4 Ergebnisse und Diskussion

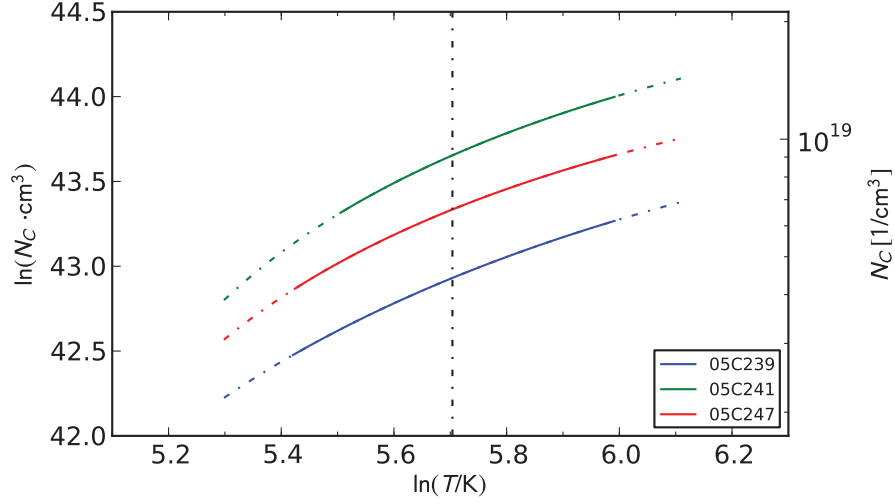


Abbildung 4.75: Effektive Zustandsdichte in Abhängigkeit von der logarithmierten Temperatur für unterschiedliche n-dotierte Proben.

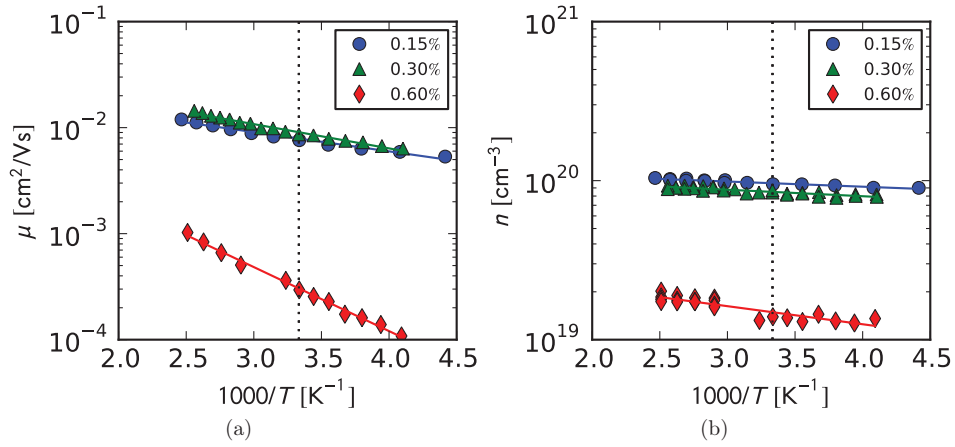


Abbildung 4.76: Aus Thermokraft und Leitfähigkeit bestimmte Beweglichkeit (a) und Ladungsträgerkonzentration 4.76b für Proben unterschiedlicher MMS-Konzentration (siehe Legende) und einer TMAI-Konzentration von 1 %. Hierbei wurde $N_V = 1,1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ vorausgesetzt.

4.3 Undotierte und Aluminium-dotierte $\mu\text{c-SiC}$ -Proben

Konzentration von 1 % (vgl. auch Abbildung 4.73b). Die Beweglichkeit bei Raumtemperatur von den Proben mit MMS-Konzentrationen von 0,15 und 0,30 % liegen leicht unter $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Die Probe mit 0,6 % weist nur noch eine Leitfähigkeit von $3 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ auf. Diese erste Abschätzung kann auch die kaum messbaren Hall-Spannungen der p-dotierten Proben erklären. Außerdem spricht die geringe Beweglichkeit der Probe mit 0,6 % MMS-Konzentration – wie bereits vermutet – für ein Abnehmen des kristallinen Volumenanteils mit steigender MMS-Konzentration. Auch die geringe Ladungsträgerkonzentration in Abbildung 4.76b ist möglicherweise eine Folge der geringeren Dotiereffizienz in amorphem Material.

Damit bestätigen die Thermokraft- und Leitfähigkeitsmessungen den besonderen Stellenwert der MMS-Konzentration bei der Regulierung des kristallinen Anteils in $\mu\text{c-SiC}$, der vorher schon durch optische Messungen an n-dotiertem $\mu\text{c-SiC}$ herausgestellt wurde [52]. Höhere MMS-Konzentrationen führen zu größerer struktureller Unordnung [49, 179] und einer Verringerung der Korngröße [130].

Für die Proben aus der Depositionsdruckserie zeigen Abbildungen 4.77 und 4.78 die berechneten Beweglichkeiten und Ladungsträgerkonzentrationen (vgl. auch Abbildung 4.74).

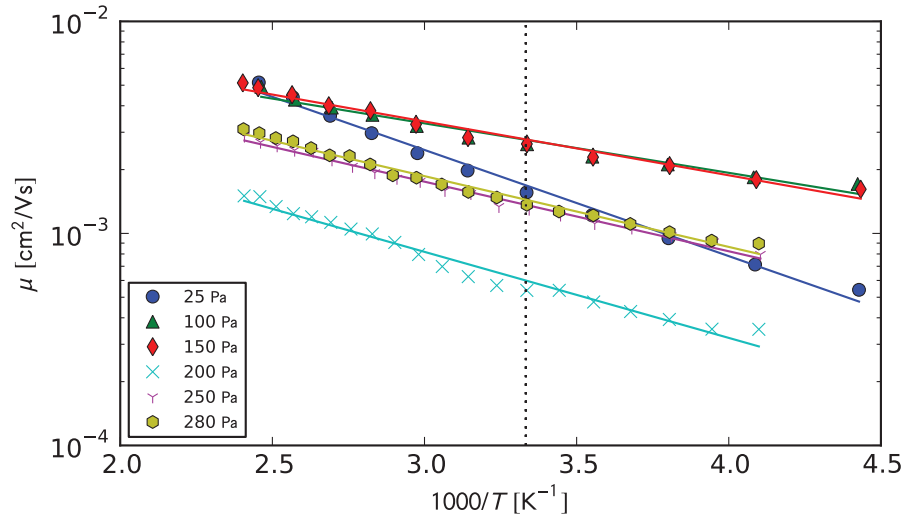


Abbildung 4.77: Aus Thermokraft und Leitfähigkeit bestimmte Beweglichkeit als Funktion der Temperatur für Proben unterschiedlichen Depositionsdrucks (siehe Legende).

Die Beweglichkeit bei Raumtemperatur der Proben, die bei einem Depositionsdruck von 100 und 150 Pa hergestellt wurden, weisen auch hier die höchsten Beweglichkeiten und Ladungsträgerkonzentrationen auf und scheinen damit am ehesten für den Einsatz als p-Schicht in Solarzellen geeignet.

Der leichte Anstieg der Beweglichkeit bei einer Erhöhung des Depositionsdrucks von

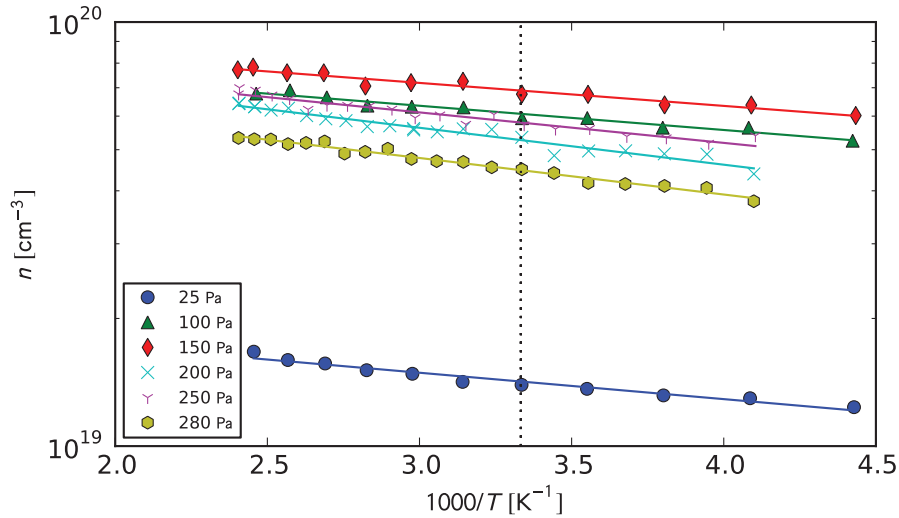


Abbildung 4.78: Aus Thermokraft und Leitfähigkeit bestimmte Ladungsträgerkonzentration als Funktion der Temperatur für Proben unterschiedlichen Depositionsdrukke (siehe Legende).

25 auf 100 Pa korreliert außerdem mit der Verringerung der Halbwertsbreite der SiC-Streckschwingungen. Chen et al. führten die Ergebnisse dieser Infrarot-Messungen auf eine Erhöhung des kristallinen Volumenanteils zurück [15].

Auch die in Abbildung 4.78 zu sehende starke Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration bei Erhöhung des Drucks von 25 auf 100 Pa stimmt mit den Ergebnissen von optischen Messungen überein. PDS-Messungen zeigen einen Anstieg der Absorption von freien Ladungsträgern in einem Bereich von 10 bis 100 Pa [15].

Für die Proben der Druckserie liegen die Beweglichkeiten ebenfalls unterhalb von $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und daher ist der Hall-Effekt mit dem verwendeten experimentellen Aufbau nicht messbar.

4.4 Ladungsträgertransport in $\mu\text{c-Si}$ und $\mu\text{c-SiC}$

In diesem Abschnitt wird der Ladungsträgertransport in $\mu\text{c-Si}$ und $\mu\text{c-SiC}$ verglichen. Außerdem werden Potentialfluktuationen als Grund für die geringere Beweglichkeit der Ladungsträger in $\mu\text{c-SiC}$ im Vergleich mit $\mu\text{c-Si}$ untersucht.

4.4.1 Differentielle Beweglichkeit

In Abschnitt 4.1.3 auf Seite 102 wurde bereits das Konzept der differentiellen Beweglichkeit erläutert. Mit diesem Modell ist es möglich, eine Zunahme der Beweglichkeit mit

4.4 Ladungsträgertransport in $\mu\text{c-Si}$ und $\mu\text{c-SiC}$

ansteigendem Fermi-Niveau zu erklären: Unter der Voraussetzung, dass die Beweglichkeit der Ladungsträger von der Energie abhängig ist und $\mu(E)$ innerhalb des Bandausläufers zu geringeren Energien abnimmt, führen höhere Ladungsträgerkonzentrationen – dies bedeutet auch, dass sich das Fermi-Niveau näher an der Bandkante befindet – zu einem größeren Anteil des Ladungsträgertransports an der Bandkante. Da hier jedoch auch die Beweglichkeit $\mu(E)$ größer ist, steigt auch die leichter messbare Hall-Beweglichkeit μ_H . Dabei ergibt sich eine höhere Beweglichkeit der Ladungsträger zwischen verschiedenen Zuständen in den Bandausläufern bei steigender Energie der Ladungsträger aus der zunehmenden Zustandsdichte, da die Tunnelwahrscheinlichkeit zwischen den Zuständen mit steigender Dichte der Zustände ebenfalls zunimmt. Auch für die in dieser Arbeit untersuchten mikrokristallinen Silizium- und Siliziumkarbidproben soll das Modell auf seine Gültigkeit untersucht werden.

Abbildung 4.79 zeigt die Beweglichkeit als Funktion der Ladungsträgerkonzentration der Proben. Es ist festzustellen, dass die Beweglichkeit der n-dotierten $\mu\text{c-Si}$ -Proben auch bei um ca. zwei Größenordnungen geringeren Ladungsträgerkonzentration die Werte der p-dotierten $\mu\text{c-Si}$ -Proben übertrifft. Sowohl die Beweglichkeit der Ladungsträger der n- als auch der p-dotierten $\mu\text{c-SiC}$ -Proben ist mit maximal $3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ kleiner als die der $\mu\text{c-Si}$ -Proben. Im Fall der $\mu\text{c-SiC}$ -Proben, die nicht mit Hilfe des Hall-Effekts untersucht werden konnten, wurde μ und n durch Thermokraft- und Leitfähigkeitsmessungen bestimmt.

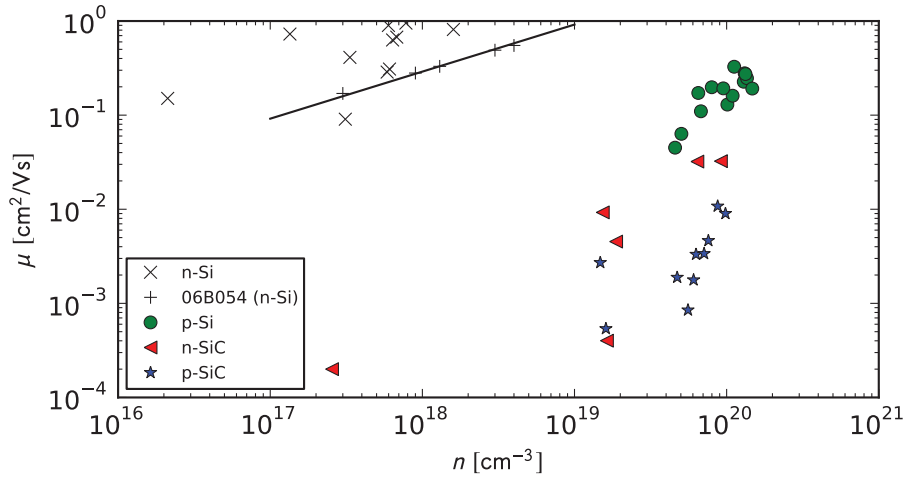


Abbildung 4.79: Beweglichkeit der Ladungsträger als Funktion der Ladungsträgerkonzentration für n- und p-Typ $\mu\text{c-Si}$ - und $\mu\text{c-SiC}$ -Proben bei Raumtemperatur.

Außerdem sind zusätzlich die Hall-Messungen der Probe 06B054 eingezeichnet. Hierbei handelt es sich um eine elektronenbestrahlte Probe. Auch im Fall dieser Probe nimmt die Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit mit jedem Tempersschritt zu (vgl.

4 Ergebnisse und Diskussion

Abschnitt 4.1.3). Bronger [118] konnte das Verhältnis der beiden Größen mit folgender Gleichung beschreiben:

$$\mu(n) = 0,29 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}} \cdot \sqrt{\frac{n}{10^{18} \text{cm}^3}}. \quad (4.20)$$

Die eingezeichnete Anpassung ist für die in dieser Arbeit untersuchten Proben – wie Abbildung 4.79 zeigt – nicht gültig.

Aus dem Modell der differentiellen Beweglichkeit kann Gleichung 4.20 nicht direkt hergeleitet werden. Jedoch ist eine Berechnung der Hall-Beweglichkeit μ_H und der Ladungsträgerkonzentration n_H (vgl. Abschnitt 4.1.3 Gleichung 4.11) als Funktion des Fermi-Niveaus möglich. Für die Hall-Beweglichkeit μ_H gilt:

$$\begin{aligned} \mu_H &= R_H \cdot \sigma \\ &= \frac{\int \mu(E)^2 n(E) dE}{\int \mu(E) n(E) dE}, \end{aligned} \quad (4.21)$$

wobei

$$D(E) = \begin{cases} g_0 \cdot e^{E/\Delta E_C}, & E < E_C \\ 4\pi \left(\frac{2m_n^*}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{E - E_C}, & E \geq E_C \end{cases} \quad (4.22)$$

und

$$\mu(E) = \begin{cases} \mu_0 \cdot e^{E/\Delta E_C}, & E < E_C \\ \mu_0, & E \geq E_C. \end{cases} \quad (4.23)$$

Die Beweglichkeit $\mu(E)$ für Ladungsträger unterhalb der Leitungsbandkante ist also proportional zur Zustandsdichte $D(E)$, da auch die Tunnelwahrscheinlichkeit mit ansteigender Zustandsdichte zunimmt.

Aus diesen Bedingungen können nun die Hall-Beweglichkeit μ_H und die Ladungsträgerkonzentration n_H für unterschiedliche Positionen der Fermi-Energie berechnet werden. In Abbildung 4.80 wurden μ_H und n_H für $E_C - E_F$ zwischen $-0,4$ und $0,2$ eV bestimmt. Die obere Kurvenschar ergibt sich dabei aus $\mu_0 = 5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und Werten für die Breiten der Bandausläufer ΔE_C zwischen $1 \cdot 10^{-5}$ und $4,5 \cdot 10^{-2}$ eV. Bei der unteren Kurvenschar wurden die gleichen ΔE_C und ein μ_0 von $0,5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ gewählt. Im Gegensatz zu Gleichung 4.20 sollte der in Abbildung 4.80 skizzierte Zusammenhang zwischen μ_H und n_H für beliebige μ_0 und ΔE_C Gültigkeit besitzen!

Die Kurven lassen sich dabei folgendermaßen erklären: Wenn nahezu keine Bandausläufer vorhanden sind ($5 \cdot 10^{-5}$ eV), ist – wie man es für einen idealen Kristall erwartet, da $\mu(E) = \text{const.}$ – die gemessene Hall-Beweglichkeit unabhängig von der Lage der Fermi-Energie. Im Modell der differentiellen Beweglichkeit nimmt die Beweglichkeit der Ladungsträger jedoch innerhalb der Bandlücke mit der Energie der Ladungsträger zu. Je „breiter“ der Bandausläufer, umso geringer ist die Hall-Beweglichkeit. Bei sehr hohen Dotierungen erreicht μ_H dann den Wert μ_0 . Das Fermi-Niveau liegt so hoch, dass die Ladungsträger aus den Bandausläufern beim Ladungstransport keine dominierende Rolle mehr spielen.

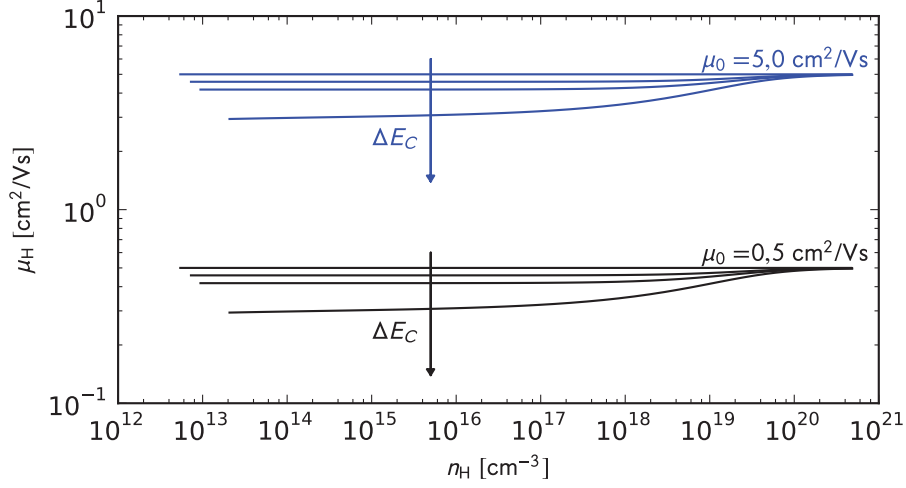


Abbildung 4.80: Aus dem Modell der differentiellen Beweglichkeit wurden die Hall-Beweglichkeit und die Ladungsträgerkonzentration für $E_C - E_F$ zwischen $-0,4$ und $0,2$ eV bestimmt. Hierbei ergeben sich die Kurvenscharen aus unterschiedlichen ΔE_C und μ_0 .

Mit diesem Modell lässt sich auch die Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Ladungsträgerkonzentration aus Abbildung 4.79 beschreiben. Da zwei Parameter, ΔE_C und μ_0 , zu bestimmen sind, ist eine eindeutige Anpassung nicht möglich. Jedoch kann zumindest davon ausgegangen werden, dass die Bandausläufer der p-dotierten $\mu\text{c-Si}$ - und der n- und p-Typ $\mu\text{c-SiC}$ -Proben im Vergleich zu n-dotierten $\mu\text{c-Si}$ -Proben größer sind, da eine stärkere Abhängigkeit zwischen μ und n vorhanden ist (vgl. auch mit Abbildung 4.80). Dabei ist das Ergebnis, dass ΔE_C bei mikrokristallinem Silizium für das Valenzband größer als das des Leitungsbands ist, konsistent mit Angaben in der Literatur [43, 181, 182].

Der Vorfaktor der Beweglichkeit μ_0 könnte sich für die unterschiedlichen Materialien ebenfalls unterscheiden und ist im Fall der $\mu\text{c-SiC}$ -Proben wahrscheinlich kleiner als der der Siliziumproben. Angemerkt werden muss jedoch, dass die gewählten Parameter dann nur jeweils für „sehr ähnliche“ Proben gelten können. Da beispielsweise bei den p-dotierten $\mu\text{c-Si}$ -Proben in Abbildung 4.79 die Beweglichkeit um ca. eine Größenordnung schwankt, unterscheidet sich entweder die Zustandsdichte der Proben stark, oder es spielen weitere Effekte eine Rolle, die die Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Ladungsträgerkonzentration erklären können oder zumindest zusätzlich zu diesem Effekt beitragen. Auch bei diesen Proben kann die Hall-Beweglichkeit durch den amorphen Anteil in den Proben beeinflusst werden. Transportpfade mit unterschiedlichen Beweglichkeiten und unterschiedlichen Vorzeichen tragen dabei abhängig von der Position des Fermi-Niveaus zum Ladungsträgertransport bei (vgl. auch Gleichung 4.6 auf Seite 88). Falls sich das Fermi-Niveau in der Nähe der Bandkante befindet, dominiert der kristalline

4 Ergebnisse und Diskussion

Pfad. Bei einer Probe, deren Fermi-Niveau näher an der Bandmitte liegt, wird dagegen die Beweglichkeit unterschätzt und die Ladungsträgerkonzentration überschätzt.

Hall-Beweglichkeit und Ladungsträgerkonzentration als Funktion der Temperatur

Um die Plausibilität des Modells der differentiellen Beweglichkeit zu untersuchen, wurde zusätzlich auch die Beweglichkeit als Funktion der Temperatur berechnet.

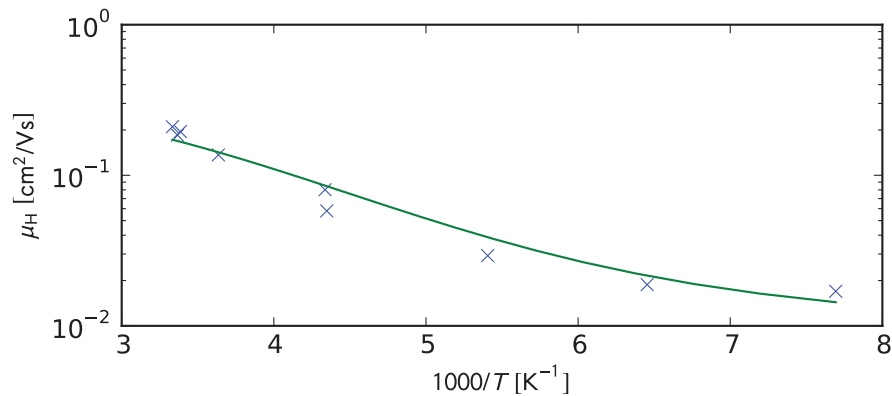


Abbildung 4.81: Beweglichkeit der Ladungsträger als Funktion der Temperatur für die Probe 06B055. Die Anpassung wurde mit dem Modell der differentiellen Beweglichkeit berechnet.

Wie Abbildung 4.81 zeigt, ergibt sich zum Beispiel für die Probe 06B055 ($T_a = 340 \text{ K}$) eine durchaus gute Anpassung an die experimentellen Werte. Prinzipiell kann auch die Krümmung der Hall-Beweglichkeit anderer Proben als Funktion der Temperatur mit diesem Modell erklärt werden. (Das Fermi-Niveau wurde dabei aus der Neutralitätsgleichung berechnet.) Jedoch ergeben sich hierbei mehrere Probleme:

- Für die Urbach-Energie ΔE_C wurden sehr große Werte (50 meV) angenommen. Literaturwerte für die Leitungsbandkante für $\mu\text{-Si}$ liegen bei etwa 20 meV. Dies würde bedeuten, dass sich in dem Bandausläufer $2,5 \cdot 10^{19}$ Zustände/cm³ befinden.
- Auch die Anpassung der Ladungsträgerkonzentration als Funktion der Temperatur an das Modell ist möglich. Um hier eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten zu erreichen, ist jedoch eine Anpassung der Parameter, insbesondere der Urbach-Energie, notwendig.

Auch wenn das Modell der differentiellen Beweglichkeit gut die Krümmung der Hall-Beweglichkeit (als Funktion der Temperatur) erklären kann, so weicht die berechnete Ladungsträgerkonzentration bei gleichen Parametern um ungefähr eine Größenordnung

von den experimentellen Werten ab. Auch der Verlauf der Ladungsträgerkonzentration in Abhängigkeit von der Temperatur widerspricht den berechneten Ladungsträgerkonzentrationen. Die angenommene Zustandsdichte und damit auch die Position des Fermi-Niveaus $E_F(T)$, die sich aus den angenommenen Bandausläufern und einer Defektkonzentration von $5 \cdot 10^{16} / \text{cm}^3$ ergibt, entspricht daher wahrscheinlich nicht der tatsächlichen Zustandsdichte der Proben. Parameter, die den Verlauf beider Messgrößen beschreiben können, wurden nicht gefunden.

4.4.2 Potentialfluktuationen

Möglicherweise sind die Unterschiede der Beweglichkeit der Ladungsträger in $\mu\text{c-Si}$ und $\mu\text{c-SiC}$ auch mit Potentialfluktuationen zu erklären. So könnten die Potentialfluktuationen bzw. Barrieren die Beweglichkeit der Ladungsträger einschränken.

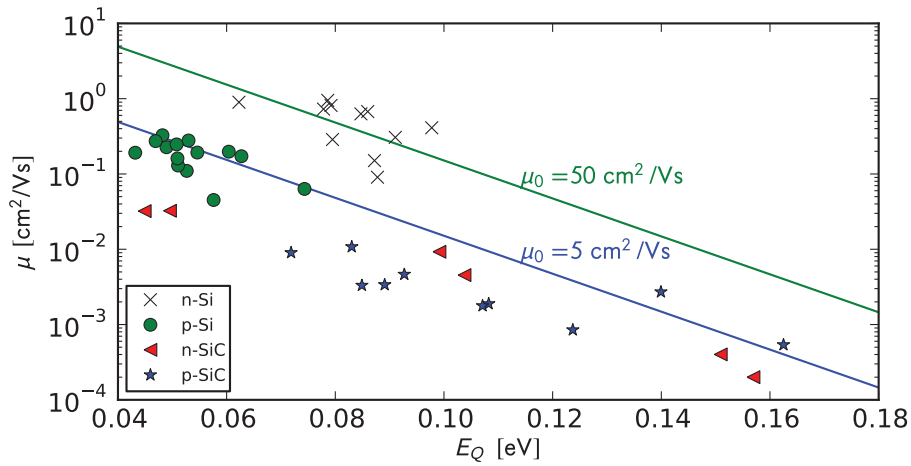


Abbildung 4.82: Beweglichkeit der Ladungsträger als Funktion der Steigung der Q-Funktion E_Q für n- und p-Typ $\mu\text{c-Si}$ - und $\mu\text{c-SiC}$ -Proben bei Raumtemperatur.

Abbildung 4.82 zeigt die Beweglichkeit der Proben als Funktion der Steigung der Q-Funktion E_Q , wobei E_Q als Maß für die Höhe der Potentialfluktuationen gilt (vgl. Abschnitt 2.2.6). Hierbei ist eine Abnahme von μ mit höherem E_Q zu beobachten. Lediglich die n-dotierten $\mu\text{c-Si}$ -Proben zeigen stärkere Abweichungen von diesem Verhalten.

Auch hier wurde für einige $\mu\text{c-SiC}$ -Proben μ aus den Thermokraft- und Leitfähigkeitsmessungen bestimmt. Falls N_V bei den $\mu\text{c-SiC}$ -Proben starke Abweichungen von dem Literaturwert für N_V aufweist, vergrößert sich auch der systematische Fehler in μ . (Wie Abbildung 4.75 zeigt, ergeben sich zumindest für die effektive Zustandsdichte an der Leitungsbandkante für $\mu\text{c-SiC}$ -Proben nur geringe Abweichungen (maximal um den Faktor 2) vom Literaturwert.)

4 Ergebnisse und Diskussion

Die eingezeichneten Anpassungen in Abbildung 4.82 wurden aus Gleichung 2.70 bestimmt. Hierbei wurde für μ_0 5 bzw. 50 cm²/Vs eingesetzt. Außerdem wurde angenommen, dass für die Höhe der Barrieren E_0 gilt:

$$E_0 = 1,5 \cdot E_Q. \quad (4.24)$$

Demzufolge liegt der Vorfaktor der Beweglichkeit für die n-dotierten Si-Proben höher als im Fall der p-dotierten Si-Proben und der SiC-Proben. Der Trend der Abnahme der Beweglichkeit mit steigenden Potentialfluktuationen ist jedoch für beide Anpassungen zu erkennen.

5 Zusammenfassung

Die Effizienz von Siliziumdünnschichtsolarzellen wird durch die elektronischen Eigenschaften der verwendeten amorphen bzw. mikrokristallinen Schichten beeinflusst. In der vorliegenden Arbeit wurden daher der elektronische Transport in n- und p-dotiertem mikrokristallinen Silizium ($\mu\text{c-Si}$) und mikrokristallinen Siliziumkarbid ($\mu\text{c-SiC}$) mittels Hall-Effekt und Thermokraft untersucht. Alle n-dotierten $\mu\text{c-Si}$ -Proben wurden mit der PECVD-Methode und alle p-dotierten $\mu\text{c-Si}$ -Proben und $\mu\text{c-SiC}$ -Proben mit der HWCVD-Methode hergestellt. Neben der Beweglichkeit der Ladungsträger und der Ladungsträgerkonzentration, wurde insbesondere die Lage des Fermi-Niveaus und die effektive Zustandsdichte an Valenz- und Leitungsband bestimmt. Zur Berechnung der effektiven Zustandsdichte wurden Ergebnisse aus Hall-Effekt- und Thermokraftmessungen kombiniert.

Die systematische Untersuchung von mikrokristallinem Silizium wurde an einer Probenmatrix durchgeführt, die Proben unterschiedlicher Dotierung und Kristallinität umfasst. Ein wesentliches Ergebnis dieser Messungen besteht in der Formulierung des Modells der normierten effektiven Zustandsdichte: Solange ein durchgehender kristalliner Pfad in mikrokristallinem Silizium vorhanden ist, werden die elektronischen Eigenschaften von dem kristallinen Volumenanteil dominiert und auch die effektive Zustandsdichte ist als Funktion der Kristallinität darstellbar.

Bei schwach dotierten $\mu\text{c-Si}$ -Proben, bei denen das kristalline Volumen den Ladungsträgertransport bestimmt, ist die effektive Zustandsdichte N_C proportional zu $T^{3/2}$. Der Absolutwert stimmt mit dem von kristallinem Material gut überein. Falls $N_C \propto T^{3/2}$, verringert möglicherweise eine höhere Zustandsdichte unterhalb der Fermi-Energie E_F das Absinken von $E_F(T)$ mit steigender Temperatur.

Für amorphe Siliziumproben, die einen anomalen Hall-Effekt aufweisen, liegt die effektive Zustandsdichte einige Größenordnungen höher als bei den mikrokristallinen Proben. Die Ursache hierfür ist, dass in a-Si der Transport an der Beweglichkeitskante stattfindet, an der die Zustandsdichte größer ist als an der Bandkante in kristallinem Silizium. Da der Hall-Effekt in amorphem Silizium jedoch weitgehend ungeklärt ist – da keine freien Elektronen vorhanden –, handelt es sich bei der gemessenen Hall-Beweglichkeit, die Grundlage der berechneten Ladungsträgerkonzentration und effektiven Zustandsdichte ist, lediglich um eine empirische Größe. Die Hall-Beweglichkeit weicht wahrscheinlich von der tatsächlichen Beweglichkeit der Ladungsträger ab. Ein zusätzlich eingeführter Faktor μ_c/μ_H , der diese Abweichung korrigiert, führt zu einer realistischeren Abschätzung der Beweglichkeit der Ladungsträger in amorphem Silizium und wurde auf ungefähr 10 abgeschätzt.

5 Zusammenfassung

Um die elektronischen Eigenschaften bei unterschiedlichen Positionen des Fermi-Niveaus zu analysieren, standen Proben zur Verfügung, die nach Bestrahlung mit hoch-energetischen Elektronen erhöhte Defektkonzentrationen aufwiesen. Durch die Defekte wurde die Dotierung verringert, d. h. das Fermi-Niveau in Richtung Bandmitte verschoben. Nach jedem Tempersschritt konnte eine Abnahme der Anzahl der Defekte bei gleichzeitiger Verringerung der Potentialfluktuationen beobachtet werden. Außerdem konnte ein Ansteigen des Fermi-Niveaus durch Thermokraftmessungen und – soweit möglich – mit Hilfe des Hall-Effekts ein Ansteigen der Ladungsträgerkonzentration nachgewiesen werden. Insbesondere ergab sich ein Übergang vom anomalen zum normalen Hall-Effekt als Funktion der Tempertemperatur. Dies deutet darauf hin, dass die Defekte nicht nur Einfluss auf die Position des Fermi-Niveaus besitzen, sondern auch den dominierenden Transportpfad bestimmen.

Im Fall der p-dotierten $\mu\text{c-Si}$ -Proben konnte ebenfalls eine Abhängigkeit der effektiven Zustandsdichte von der Kristallinität festgestellt werden. Darüber hinaus verhalten sich selbst Proben unterhalb der hier angenommenen Perkolationsschwelle von 30 % Kristallinität nicht – wie vermutet werden könnte – weitgehend wie amorphe sondern wie $\mu\text{c-Si}$ -Proben. Eine Zweischichtenstruktur, bestehend aus Schichten amorphen und mikrokristallinen Materials, kann dieses Verhalten erklären. Diese Zweischichtenstruktur wurde durch Raman-Messungen nachgewiesen. Es wurde gefunden, dass sich oberhalb der Substrat-Schicht-Grenzfläche eine hochleitfähige mikrokristalline Schicht befindet, die den Ladungsträgertransport dominiert. Darüber befindet sich weitgehend amorphes Material.

Interessanterweise entspricht die Temperaturabhängigkeit der effektiven Zustandsdichte bei allen p-dotierten $\mu\text{c-Si}$ -Proben dem Verhalten kristalliner Halbleiter, d. h.: $N_C \propto T^{3/2}$. Hier ist anzunehmen, dass – im Gegensatz zu schwach dotierten Proben – nur der energetische Bereich der Zustandsdichte unterhalb der Valenzbandkante untersucht wird. Dies bedeutet also: Der Verlauf der Zustandsdichte $D(E)$ unterhalb der Valenzbandkante unterscheidet sich bei $\mu\text{c-Si}$ nicht wesentlich von der von kristallinem Silizium. In beiden Fällen ist von einem wurzelförmigen Verlauf $D(E) \propto \sqrt{E_V - E}$ der Zustandsdichte jenseits der Bandkanten auszugehen.

Bei den p-dotierten $\mu\text{c-Si}$ -Schichten wurden höhere effektive Zustandsdichten, als von dem kristallinen Modell vorausgesagt, gefunden. Ein möglicher Erklärungsansatz für diese Abweichung wurde außerdem präsentiert: Die sehr hohen Dotierungen des Siliziums führen wahrscheinlich zur Kontraktion des Materials. Röntgenbeugungsmessungen können zumindest eine relative Abnahme des Gitterparameters bei steigender Dotierung nachweisen. Ein geringerer Gitterparameter führt aufgrund der Gültigkeit der Dispersionsrelation aber auch zu einer höheren effektiven Masse und damit auch zu einer höheren effektiven Zustandsdichte.

Die – für zukünftige Anwendung als Window-layer in Dünnschichtsolarzellen besonders interessanten – $\mu\text{c-SiC}$ -Schichten wurden im letzten Teil dieser Arbeit untersucht. Auch hier konnte durch die Kombination der Ergebnisse aus Thermokraft- und Hall-

Messungen bei einigen n-leitenden Proben die temperaturabhängige effektive Zustandsdichte berechnet werden. Analog zu den hochdotierten $\mu\text{c-Si}$ -Schichten ergab sich auch hier eine Proportionalität zu $T^{3/2}$.

Ohne absichtliche Dotierung sind die hier abgeschiedenen mikrokristallinen SiC -Schichten n-Typ, d. h. Verunreinigungen führen offenbar zu einer unabsichtlichen Dotierung. Da für den Einsatz in Solarzellen p-dotiertes $\mu\text{c-SiC}$ von Vorteil ist, wurde der Einfluss von Trimethylaluminium als Depositionsgas untersucht: Aluminiumatome übernehmen hierbei die Rolle von Akzeptoren und ermöglichen somit die Kompensation der Donatoren. Thermokraftmessungen konnten das p-leitende Verhalten des $\mu\text{c-SiC}$ s bestätigen.

Aufgrund der sehr geringen Beweglichkeit waren Hall-Messungen von p-dotierten SiC -Schichten schwierig: Nur bei sehr wenigen Messungen konnte eine unerklärlich stark ansteigende Hall-Spannung mit der Zeit beobachtet werden. Nach einigen weiteren Messzyklen wurde nur noch ein Rauschen der Spannung festgestellt.

Mit Hilfe der Thermokraft- und Leitfähigkeitsmessungen war jedoch – unter der Annahme, dass sich der Literaturwert der effektiven Zustandsdichte von kristallinem SiC nicht wesentlich von der von dem untersuchten Material unterscheidet – eine Abschätzung der Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit der Ladungsträger innerhalb des Materials möglich. Die berechneten Beweglichkeiten der Ladungsträger in den untersuchten Proben lagen dabei alle unterhalb von $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und damit unter der mit diesem Aufbau durch Hall-Effekt zuverlässig messbaren Schwelle.

Auch bei Änderungen anderer Depositionsparameter, wie zum Beispiel der Monomethylsilankonzentration und des Depositionsdrucks, konnte eine Veränderung der Beweglichkeit und Ladungsträgerkonzentration festgestellt werden. Die elektronischen Eigenschaften korrelieren dabei mit den Ergebnissen optischer Untersuchungen wie Infrarot und PDS-Messungen.

Abschließend wurden die elektronischen Eigenschaften der unterschiedlichen Materialien miteinander verglichen. Hierbei kann festgestellt werden, dass die in dieser Arbeit gewählten Untersuchungsmethoden, Hall-Effekt-, Leitfähigkeits- und Thermokraftmessungen, eine Charakterisierung der Zustände in der Bandlücke und der Bereiche oberhalb der Leitungsbandkante und unterhalb der Valenzbandkante ermöglichen. Darüber hinaus wurden zwei unterschiedliche Modelle präsentiert, die zumindest teilweise die beobachtete Variation der Beweglichkeit der untersuchten Proben erklären können. Hierbei kann mit dem Modell der differentiellen Beweglichkeit eine Abhängigkeit der Hall-Beweglichkeit von der Position des Fermi-Niveaus begründet werden. Im Potentialfluktuationsmodell ergibt sich die geringere Beweglichkeit der Ladungsträger der $\mu\text{c-SiC}$ -Proben gegenüber der der $\mu\text{c-Si}$ -Proben aus den größeren Potentialfluktuationen in mikrokristallinem Siliziumkarbid, die durch Thermokraft- und Leitfähigkeitsmessungen bestätigt wurden.

Literaturverzeichnis

- [1] B. Janzing. Sieben Meiler könnten weg. *die tageszeitung (taz)* (September 2010).
- [2] Deutsches EEG hat weltweit 47 Nachahmer - Wann kommt Österreich?
- [3] A. Mihm. Verbraucher zahlen für Überangebot an Öko-Strom. *Frankfurter Allgemeine Zeitung (FAZ)* (Dezember 2009).
- [4] A. Beneking. The bigger PV picture. *Photon International* (September 2010).
- [5] H. Scheer. *Energieautonomie: Eine neue Politik für erneuerbare Energien*. Kunstmann, 6. Auflage (Mai 2005).
- [6] V. Quaschnig. Grundlastkraftwerke: Brücke oder Krücke. *Sonne Wind & Wärme*, Seiten 10–15 (Mai 2010).
- [7] G. Rosenkranz. *Mythen der Atomkraft: Wie uns die Energielobby hinters Licht führt*. oekom verlag, 1., aufl. Auflage (März 2010).
- [8] Zwischenbericht: Struktur und Dynamik einer Stromversorgung mit einem hohen Anteil erneuerbarer Energieerzeuger - Energiestudie. <http://www.erneuerbare-energien.de/inhalt/45057/40870> (2009). Internetseite des Bundesumweltministeriums - BMU.
- [9] O. Hohmeyer. 2050. Die Zukunft der Energie (2010).
- [10] I. Rutschmann. Sonne im Nachteil. *Photon* (Juni 2010).
- [11] J. Zhao, A. Wang, M. A. Green und F. Ferrazza. 19.8% efficient “honeycomb” textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells. *Applied Physics Letters*, 73(14):1991 (1998).
- [12] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa und W. Warta. Solar cell efficiency tables (version 36). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 18(5):346 (2010).
- [13] D. L. Staebler und C. R. Wronski. Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si. *Applied Physics Letters*, 31(4):292 (1977).
- [14] T. Chen, A. Schmalen, J. Wolff, D. Yang, R. Carius und F. Finger. Aluminum doped silicon-carbon alloys prepared by hot wire chemical vapor deposition. *physica status solidi (c)*, 7(3-4):754 (2010).

- [15] T. Chen, D. Yang, R. Carius und F. Finger. Highly Conductive p-Type Silicon Carbon Alloys Deposited by Hot-Wire Chemical Vapor Deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, 49(4):041303 (2010).
- [16] M. Born und R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20):457 (1927).
- [17] N. W. Ashcroft und D. N. Mermin. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag (Juni 2007).
- [18] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg, 14. überarbeitete und erweiterte Auflage (Oktober 2005).
- [19] F. Bloch. Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 52(7):555 (Juli 1929).
- [20] R. de L. Kronig und W. G. Penney. Quantum Mechanics of Electrons in Crystal Lattices. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 130(814):499 (Februar 1931).
- [21] D. S. Saxon und R. A. Hutner. Some Electronic Properties of a One-Dimensional Crystal Model. *Philips Research Reports*, 4(2):81 (1949).
- [22] J. M. Luttinger. Wave propagation in one-dimensional structures. *Philips Research Reports*, 6(4):303 (1951).
- [23] R. Müller. *Grundlagen der Halbleiter- Elektronik*. Springer, Berlin, 7., durchges. a. Auflage (Oktober 1995).
- [24] P. Hohenberg und W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, 136(3B):B864 (Nov 1964).
- [25] W. Kohn. Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Rev. Mod. Phys.*, 71(5):1253 (Oct 1999).
- [26] K. Burke, J. Werschnik und E. K. U. Gross. Time-dependent density functional theory: Past, present, and future. *The Journal of Chemical Physics*, 123(6):062206 (2005).
- [27] V. Eyert und U. Eckern. Von der Quantenmechanik zum Materialdesign. *Physik in unserer Zeit*, 31(6):276 (2000).
- [28] W. Heisenberg. Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 43(3):172 (März 1927).
- [29] H. Ibach und H. Lüth. *Festkörperphysik. Einführung in die Grundlagen*. Springer-Verlag GmbH, 7., erweiterte und aktualisierte Auflage (Januar 2009).

- [30] R. A. Street. *Hydrogenated Amorphous Silicon*. Cambridge University Press (September 2005).
- [31] W. H. Zachariasen. The Atomic Arrangement in Glass. *Journal of the American Chemical Society*, 54(10):3841 (Oktober 1932).
- [32] P. W. Anderson. Absence of Diffusion in Certain Random Lattices. *Phys. Rev.*, 109(5):1492 (Mar 1958).
- [33] N. Mott und E. A. Davis. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. Oxford University Press, USA, 2 Auflage (August 1979).
- [34] F. Urbach. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids. *Physical Review*, 92(5):1324 (1953).
- [35] R. B. Wehrspohn, S. Deane, I. French, I. Gale, M. J. Powell und R. Brüggemann. Urbach energy dependence of the stability in amorphous silicon thin-film transistors. *Applied Physics Letters*, 74:3374 (1999).
- [36] R. W. Collins und B. Y. Yang. In situ ellipsometry of thin-film deposition: Implications for amorphous and microcrystalline Si growth. In *Third Topical Meeting on the Microphysics of Surfaces, Beams, and Adsorbates*, Band 7, Seiten 1155–1164. AVS (1989).
- [37] O. Vetterl, F. Finger, R. Carius, P. Hapke, L. Houben, O. Kluth, A. Lambertz, A. Mück, B. Rech und H. Wagner. Intrinsic microcrystalline silicon: A new material for photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 62(1-2):97 (2000).
- [38] M. Luysberg, P. Hapke, R. Carius und F. Finger. Structure and growth of hydrogenated microcrystalline silicon: Investigation by transmission electron microscopy and Raman spectroscopy of films grown at different plasma excitation frequencies. *Philosophical Magazine A*, 75(1):31 (1997).
- [39] C. Longeaud, J. P. Kleider, P. R. i Cabarrocas, S. Hamma, R. Meaudre und M. Meaudre. Properties of a new a-Si:H-like material: hydrogenated polymorphous silicon. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 227-230(Part 1):96 (1998).
- [40] R. Koval. Kinetics of light induced changes in protocrystalline thin film materials and solar cells. *Materials Research Society symposia proceedings*, 609 (2000).
- [41] F. Finger, J. Müller, C. Malten, R. Carius und H. Wagner. Electronic properties of microcrystalline silicon investigated by electron spin resonance and transport measurements. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 266-269(Part 1):511 (2000).
- [42] K. Lips, P. Kanschat, S. Brehme und W. Fuhs. Band tail states and free electrons in phosphorus doped microcrystalline silicon studied by ESR. *Thin Solid Films*, 403-404:47 (2002). Proceedings of Symposium P on Thin Film Materials for Photovoltaics.

Literaturverzeichnis

- [43] T. Dylla. *Electron Spin Resonance and Transient Photocurrent Measurements on Microcrystalline Silicon*. Dissertation, Freie Universität Berlin (2004).
- [44] J. B. Casady und R. W. Johnson. Status of silicon carbide (SiC) as a wide-bandgap semiconductor for high-temperature applications: A review. *Solid-State Electronics*, 39(10):1409 (1996).
- [45] S. Nishino, J. A. Powell und H. A. Will. Production of large-area single-crystal wafers of cubic SiC for semiconductor devices. *Applied Physics Letters*, 42(5):460 (1983).
- [46] D. A. Anderson und W. E. Spear. Electrical and optical properties of amorphous silicon carbide, silicon nitride and germanium carbide prepared by the glow discharge technique. *Philosophical Magazine*, 35(1):1 (1977).
- [47] Y. Tawada, H. Okamoto und Y. Hamakawa. a-SiC:H/a-Si:H heterojunction solar cell having more than 7.1% conversion efficiency. *Applied Physics Letters*, 39(3):237 (1981).
- [48] S. Miyajima, A. Yamada und M. Konagai. Low temperature (320 degrees C) deposition of hydrogenated microcrystalline cubic silicon carbide thin films. *Materials Science Forum*, 457-460:317 (2004).
- [49] S. Klein, R. Carius, F. Finger und L. Houben. Low substrate temperature deposition of crystalline SiC using HWCVD. *Thin Solid Films*, 501(1-2):169 (2006). Proceedings of the Third International Conference on Hot-Wire CVD (Cat-CVD) Process.
- [50] S. Miyajima, A. Yamada und M. Konagai. Characterization of Undoped, N-and P-Type Hydrogenated Nanocrystalline Silicon Carbide Films Deposited by Hot-Wire Chemical Vapor Deposition at Low Temperatures. *Japanese Journal of Applied Physics*, 46(4A):1415 (2007).
- [51] T. Chen, Y. Huang, D. Yang, R. Carius und F. Finger. Microcrystalline silicon-carbon alloys as anti-reflection window layers in high efficiency thin film silicon solar cells. *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, 2(4):160 (2008).
- [52] F. Finger, O. Astakhov, T. Bronger, R. Carius, T. Chen, A. Dasgupta, A. Gordijn, L. Houben, Y. Huang, S. Klein, M. Luysberg, H. Wang und L. Xiao. Microcrystalline silicon carbide alloys prepared with HWCVD as highly transparent and conductive window layers for thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 517(12):3507 (2009).
- [53] S. Miyajima, A. Yamada und M. Konagai. Properties of Hydrogenated Microcrystalline Cubic Silicon Carbide Films Deposited by Hot Wire Chemical Vapor Deposition at a Low Substrate Temperature. *Japanese Journal of Applied Physics*, 43(9A/B):L1190 (2004).

- [54] P. Spiekermann. *Mikrostrukturuntersuchungen an mikrokristallinen Siliziumlegierungen*. Diplomarbeit, Universität Bonn (2009).
- [55] Y. Huang, A. Dasgupta, A. Gordijn, F. Finger und R. Carius. Highly transparent microcrystalline silicon carbide grown with hot wire chemical vapor deposition as window layers in n-i-p microcrystalline silicon solar cells. *Applied Physics Letters*, 90(20):203502 (2007).
- [56] V. I. Fistul'. *Heavily doped semiconductors*. Plenum Press (1969).
- [57] K. Seeger. *Semiconductor Physics. An Introduction*. Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K, 6th ed. Auflage (April 1997).
- [58] H. Overhof und P. Thomas. *Electronic transport in hydrogenated amorphous semiconductors*. Springer-Verlag (Dezember 1989).
- [59] M. Goano. Algorithm 745: computation of the complete and incomplete Fermi-Dirac integral. *ACM Trans. Math. Softw.*, 21(3):221 (1995).
- [60] A. Sommerfeld. Zur Elektronentheorie der Metalle auf Grund der Fermischen Statistik. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 47(1):1 (Januar 1928).
- [61] J. Blakemore. Approximations for Fermi-Dirac integrals, especially the function used to describe electron density in a semiconductor. *Solid-State Electronics*, 25(11):1067 (1982).
- [62] R. Dingle. The fermi-dirac integrals. *Applied Scientific Research*, 6(1):225 (Januar 1956).
- [63] W. Kohn und J. M. Luttinger. Theory of Donor States in Silicon. *Phys. Rev.*, 98(4):915 (May 1955).
- [64] W. B. Joyce und R. W. Dixon. Analytic approximations for the Fermi energy of an ideal Fermi gas. *Applied Physics Letters*, 31:354 (1977).
- [65] S. A. Wong, S. P. McAlister und Z.-M. Li. A comparison of some approximations for the Fermi-Dirac integral of order. *Solid-State Electronics*, 37(1):61 (1994).
- [66] M. Taher und A. Atti. Approximations for fermi-dirac integrals $F_j(x)$. *Solid-State Electronics*, 37(9):1677 (1994).
- [67] S. D. Jog. Expansions and approximations for Fermi-Dirac integrals of arbitrary order. *Physics Letters A*, 72(4-5):303 (1979).
- [68] D. Bednarczyk und J. Bednarczyk. The approximation of the Fermi-Dirac integral (f_{FD}). *Physics Letters A*, 64(4):409 (1978).

Literaturverzeichnis

- [69] H. V. Cong und G. Debiais. A simple accurate expression of the reduced Fermi energy for any reduced carrier density. *Journal of Applied Physics*, 73(3):1545 (1993).
- [70] T. J. Ypma. Historical development of the Newton-Raphson method. *SIAM Rev.*, 37(4):531 (1995).
- [71] P. Drude. Zur Elektronentheorie der Metalle. *Annalen der Physik*, 306(3):566 (1900).
- [72] H. Wieder. *Laboratory Notes on Electrical and Galvanomagnetic Measurements*. Elsevier Science Ltd (Januar 1979).
- [73] E. H. Hall. On a new action of the magnet on electric currents. *American Journal of Mathematics*, 2(3):287 (1879).
- [74] E. Ohta und M. Sakata. Temperature Dependence of Hall Factor in Low-Compensated *n*-Type Silicon. *Japanese Journal of Applied Physics*, 17(10):1795 (1978).
- [75] J. Messier und J. M. Flores. Temperature dependence of hall mobility and μ_H/μ_D for Si. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 24(12):1539 (1963).
- [76] F. J. Morin und J. P. Maita. Electrical Properties of Silicon Containing Arsenic and Boron. *Phys. Rev.*, 96(1):28 (Oct 1954).
- [77] M. Sakata und E. Ohta. Degeneracy Ratios and Impurity Levels of Vanadium in *n*-Type Silicon by Hall Measurement. *Japanese Journal of Applied Physics*, 16(1):199 (1977).
- [78] P. Norton, T. Braggins und H. Levinstein. Impurity and Lattice Scattering Parameters as Determined from Hall and Mobility Analysis in *n*-Type Silicon. *Phys. Rev. B*, 8(12):5632 (Dec 1973).
- [79] N. N. Dmitrenko, I. G. Kirnas, P. M. Kurilo, P. G. Litovchenko, V. S. Lutsyak und V. M. Nitsovich. Temperature dependence of the Hall factor in *n*-Si in the range of lattice, impurity, and mixed scattering mechanisms. *Physica Status Solidi (a)*, 26(1):K45 (1974).
- [80] I. G. Kirnas, P. M. Kurilo, P. G. Litovchenko, V. S. Lutsyak und V. M. Nitsovich. Concentration dependence of the hall factor in *n*-type silicon. *Physica Status Solidi (a)*, 23(2):K123 (1974).
- [81] H. Overhof, M. Otte, M. Schmidtke, U. Backhausen und R. Carius. The transport mechanism in micro-crystalline silicon. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 227:992 (Mai 1998).

- [82] P. G. LeComber, D. I. Jones und W. E. Spear. Hall effect and impurity conduction in substitutionally doped amorphous silicon. *Philosophical Magazine*, 35(5):1173 (1977).
- [83] M. Roilos. II. Experimental Hall effect data for amorphous semiconductors. *Philosophical Magazine B*, 38(5):477 (1978).
- [84] M. Grünewald, P. Thomas und D. Wurtz. The sign anomaly of the Hall effect in amorphous tetrahedrally bonded semiconductors: a chemical-bond orbital approach. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 14(28):4083 (1981).
- [85] T. Holstein und L. Friedman. Hall Mobility of the Small Polaron. II. *Phys. Rev.*, 165(3):1019 (Jan 1968).
- [86] D. Emin. The sign of the Hall effect in hopping conduction. *Philosophical Magazine*, 35(5):1189 (1977).
- [87] O. Reilly und W. E. Spear. Electronic properties of crystallized glow discharge silicon. *Philosophical Magazine B*, 38(3):295 (1978).
- [88] C. E. Nebel, M. Rother, M. Stutzmann, C. Summonte und M. Heintze. The sign of the Hall effect in hydrogenated amorphous and disordered crystalline silicon. *Philosophical Magazine Letters*, 74(6):455 (1996).
- [89] J. Dresner. Carrier Mobility in a-Si: H. *Hydrogenated Amorphous Silicon*, 21(PART C):193 (1984).
- [90] S. Kirkpatrick. Percolation and Conduction. *Rev. Mod. Phys.*, 45(4):574 (Oct 1973).
- [91] J. W. Orton und M. J. Powell. The Hall effect in polycrystalline and powdered semiconductors. *Reports on Progress in Physics*, 43(11):1263 (1980).
- [92] G. Willeke, W. E. Spear, D. I. Jones und P. G. LeComber. Thermoelectric power, Hall effect and density-of-states measurements on glow-discharge microcrystalline silicon. *Philosophical Magazine B*, 46(2):177 (1982).
- [93] H. Fritzsche. A general expression for the thermoelectric power. *Solid State Communications*, 9(21):1813 (1971).
- [94] M. Cutler und N. F. Mott. Observation of Anderson Localization in an Electron Gas. *Phys. Rev.*, 181(3):1336 (May 1969).
- [95] A. J. Lewis. Conductivity and thermoelectric power of amorphous germanium and amorphous silicon. *Phys. Rev. B*, 13(6):2565 (Mar 1976).
- [96] A. V. Dvurechenskii, V. A. Dravin, I. A. Ryazantsev, A. K. Antonenko und I. G. Landochkin. Transport phenomena in amorphous silicon doped by ion implantation of 3d metals. *Physica Status Solidi (a)*, 95(2):635 (1986).

Literaturverzeichnis

- [97] V. A. Johnson und K. Lark-Horovitz. Theory of Thermoelectric Power in Semiconductors with Applications to Germanium. *Phys. Rev.*, 92(2):226 (Oct 1953).
- [98] R. Grigorovici, N. Croitoru und A. Dévényi. Thermoelectric Power in Amorphous Silicon. *Physica Status Solidi (b)*, 23(2):621 (1967).
- [99] T. H. Geballe und G. W. Hull. Seebeck Effect in Silicon. *Phys. Rev.*, 98(4):940 (May 1955).
- [100] W. Beyer und H. Overhof. Transport properties of doped amorphous silicon. *Solid State Communications*, 31(1):1 (Juli 1979).
- [101] W. Beyer und H. Overhof. Doping Effects in a-Si: H. *Semiconductors and Semimetals*, 21(Part C):257 (1984).
- [102] H. Y. Fan. Temperature Dependence of the Energy Gap in Semiconductors. *Phys. Rev.*, 82(6):900 (Jun 1951).
- [103] P. B. Allen und M. Cardona. Theory of the temperature dependence of the direct gap of germanium. *Phys. Rev. B*, 23(4):1495 (Feb 1981).
- [104] D. Emin. Effect of temperature-dependent band shifts on semiconductor transport properties. *Solid State Communications*, 22(7):409 (1977).
- [105] H. Overhof und W. Beyer. Electronic transport in hydrogenated amorphous silicon. *Philosophical Magazine B*, 47(4):377 (1983).
- [106] H. Fritzsche. Optical and electrical energy gaps in amorphous semiconductors. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 6(1):49 (1971).
- [107] M. S. Brandt, P. Herbst, H. Angerer, O. Ambacher und M. Stutzmann. Thermopower investigation of n- and p-type GaN. *Phys. Rev. B*, 58(12):7786 (Sep 1998).
- [108] H. Overhof und W. Beyer. A model for the electronic transport in hydrogenated amorphous silicon. *Philosophical Magazine B*, 43(3):433 (1981).
- [109] F. Goesmann und D. I. Jones. Thermoelectric power of amorphous silicon under illumination. *Philosophical Magazine B*, 69(2):159 (FEB 1994).
- [110] D. Ruff, H. Mell, L. Tóth, I. Sieber und W. Fuhs. Charge transport in microcrystalline silicon films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 227-230(Part 2):1011 (1998).
- [111] D. Ruff. *Elektrischer Transport in mikrokristallinem Silizium*. Dissertation, Philipps-Universität Marburg (1999).
- [112] G. W. Ludwig und R. L. Watters. Drift and Conductivity Mobility in Silicon. *Phys. Rev.*, 101(6):1699 (Mar 1956).

- [113] J. Y. W. Seto. The electrical properties of polycrystalline silicon films. *Journal of Applied Physics*, 46:5247 (1975).
- [114] G. Baccarani, B. Riccò und G. Spadini. Transport properties of polycrystalline silicon films. *Journal of Applied Physics*, 49(11):5565 (1978).
- [115] P. G. LeComber, G. Willeke und W. E. Spear. Some new results on transport and density of state distribution in glow discharge microcrystalline silicon. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 59:795 (1983).
- [116] U. Backhausen, R. Carius, F. Finger, P. Hapke, U. Zastrow und H. Wagner. Hall-Effect Studies On Microcrystalline Silicon With Different Structural Composition And Doping. *Material Research Society Symposium Proceedings* (1997).
- [117] T. Bronger und R. Carius. Carrier mobilities in microcrystalline silicon films. *Thin Solid Films*, 515(19):7486 (2007).
- [118] T. Bronger. *Electronic properties of $\mu\text{c-Si:H}$ layers investigated with Hall measurements*. Dissertation, RWTH Aachen (2007).
- [119] K. L. Choy. Chemical vapour deposition of coatings. *Progress in Materials Science*, 48(2):57 (2003).
- [120] R. C. Chittick, J. H. Alexander und H. F. Sterling. The Preparation and Properties of Amorphous Silicon. *Journal of The Electrochemical Society*, 116(1):77 (1969).
- [121] W. E. Spear und P. G. LeComber. Electronic properties of substitutionally doped amorphous Si and Ge. *Philosophical Magazine*, 33(6):935 (1976).
- [122] D. E. Carlson und C. R. Wronski. Amorphous silicon solar cell. *Applied Physics Letters*, 28(11):671 (1976).
- [123] O. Vetterl. *On the Physics of Microcrystalline Silicon Thin Film Solar Cells*. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2001).
- [124] R. E. I. Schropp, Y. Xu, E. Iwaniczko, G. A. Zaharias und A. Mahan. Microcrystalline silicon for solar cells at high deposition rates by hot wire CVD. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 715:623 (2002).
- [125] J. Cifre, J. Bertomeu, J. Puigdollers, M. C. Polo, J. Andreu und A. Lloret. Polycrystalline silicon films obtained by hot-wire chemical vapour deposition. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 59(6):645 (Dezember 1994).
- [126] A. Matsuda. Formation kinetics and control of microcrystallite in $[\mu]\text{c-Si:H}$ from glow discharge plasma. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 59-60(Part 2):767 (1983).

Literaturverzeichnis

- [127] A. Ledermann, U. Weber, C. Mukherjee und B. Schroeder. Influence of gas supply and filament geometry on the large-area deposition of amorphous silicon by hot-wire CVD. *Thin Solid Films*, 395(1-2):61 (2001).
- [128] S. Klein, T. Repmann und T. Brammer. Microcrystalline silicon films and solar cells deposited by PECVD and HWCVD. *Solar Energy*, 77(6):893 (2004).
- [129] S. Klein. *Microcrystalline Silicon Prepared by Hot Wire CVD: Preparation and Characterisation of Materials and Solar Cells*. Dissertation, Universität München (2003).
- [130] S. Klein, L. Houben, R. Carius, F. Finger und W. Fischer. Structural properties of microcrystalline SiC deposited at low substrate temperatures by HWCVD. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(9-20):1376 (2006).
- [131] C. Smit, R. A. C. M. M. van Swaaij, H. Donker, A. M. H. N. Petit, W. M. M. Kessels und M. C. M. van de Sanden. Determining the material structure of microcrystalline silicon from Raman spectra. *Journal of Applied Physics*, 94(5):3582 (2003).
- [132] M. Cardona. *Light Scattering in Solids*. Springer (1982).
- [133] D. A. Long. *Raman Spectroscopy*. Mcgraw-Hill (Tx) (Juni 1977).
- [134] L. Houben. *Plasmaabscheidung von mikrokristallinem Silizium: Merkmale und Mikrostruktur und deren Deutung im Sinne von Wachstumsvorgängen*. Dissertation, Universität Düsseldorf (2001).
- [135] U. Backhausen. *Elektrischer Transport in mikrokristallinen Siliziumschichten*. Diplomarbeit, Universität Köln (1996).
- [136] R. A. Street, D. Biegelsen und J. Stuke. Defects in bombarded amorphous silicon. *Philosophical Magazine B*, 40(6):451 (1979).
- [137] H. Dersch, L. Schweitzer und J. Stuke. Recombination processes in *a*-Si:H: Spin-dependent photoconductivity. *Phys. Rev. B*, 28(8):4678 (Oct 1983).
- [138] H. Dersch, A. Skumanich und N. M. Amer. Influence of dangling-bond defects on recombination in *a*-Si:H. *Phys. Rev. B*, 31(10):6913 (May 1985).
- [139] W. Bronner, M. Mehring und R. Brüggemann. Transport and electrically detected electron spin resonance of microcrystalline silicon before and after electron irradiation. *Phys. Rev. B*, 65(16):165212 (Apr 2002).
- [140] W. Bronner, J. P. Kleider, R. Brüggemann und M. Mehring. Defects and transport properties of electron-irradiated microcrystalline silicon with successive annealing. *Thin Solid Films*, 427(1-2):51 (2003).

- [141] D. L. Staebler und C. R. Wronski. Optically induced conductivity changes in discharge-produced hydrogenated amorphous silicon. *Journal of Applied Physics*, 51(6):3262 (1980).
- [142] O. Astakhov, F. Finger, R. Carius, A. Lambertz, Y. Petrusenko, V. Borysenko und D. Barankov. Electron spin resonance studies of microcrystalline and amorphous silicon irradiated with high energy electrons. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(9-20):1020 (2006).
- [143] O. Astakhov, F. Finger, R. Carius, A. Lambertz, Y. Petrusenko, V. Borysenko und D. Barankov. Electron spin resonance in thin film silicon after low temperature electron irradiation. *Thin Solid Films*, 515(19):7513 (2007).
- [144] Keithley Instruments. *Low level measurements handbook: precision DC current, voltage and resistance measurements*. Keithley, 6th ed. Auflage (2004).
- [145] L. J. van der Pauw. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Research Reports*, 13(1):1 (1958).
- [146] L. J. van der Pauw. *Philips Res. Rep*, 13:1 (1958).
- [147] V. N. Kurlov. Sapphire: Properties, Growth, and Applications. In K. H. J. Buschow, R. W. Cahn, M. C. Flemings, B. I. (print), E. J. Kramer, S. Mahajan und P. V. (updates), Hg., *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Seiten 8259–8264. Elsevier (2001).
- [148] Corning EAGLE AMLCD Glass Substrates Material Information (August 2002).
- [149] T. H. Nguyen und S. K. O’Leary. The dependence of the Fermi level on temperature, doping concentration, and disorder in disordered semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 88(6):3479 (2000).
- [150] O. Astakhov, R. Carius, F. Finger, Y. Petrusenko, V. Borysenko und D. Barankov. Relationship between defect density and charge carrier transport in amorphous and microcrystalline silicon. *Physical Review B*, 79(10):104205 (2009).
- [151] T. & Francis, Hg. *Thermoelectric power of amorphous Ge and Si*. 5th Int. Conf on Amorphous and Liquid Semiconductors, Garmisch-Partenkirchen (1974).
- [152] M. Stutzmann, D. K. Biegelsen und R. A. Street. Detailed investigation of doping in hydrogenated amorphous silicon and germanium. *Phys. Rev. B*, 35(11):5666 (Apr 1987).
- [153] H. Overhof und W. Beyer. Density of states in amorphous silicon determined from transport experiments. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 35-36(Part 1):375 (1980).

- [154] H. Overhof und W. Beyer. Density of states in amorphous Si:H. *Physica Status Solidi (b)*, 107(1):207 (1981).
- [155] J. H. Werner. Origin of Curved Arrhenius Plots for the Conductivity of Polycrystalline Semiconductors. *Solid State Phenomena*, 37-38:213 (1994).
- [156] A. L. B. Neto, A. Lambertz, R. Carius und F. Finger. Relationships between structure, spin density and electronic transport in [‘solar-grade’ microcrystalline silicon films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 299-302(Part 1):274 (2002).
- [157] A. D. Stewart, D. I. Jones und G. Willeke. Electronic transport in glow-discharge microcrystalline germanium. *Philosophical Magazine B*, 48(4):333 (1983).
- [158] M. A. Green. Intrinsic concentration, effective densities of states, and effective mass in silicon. *Journal of Applied Physics*, 67(6):2944 (1990).
- [159] W. B. Jackson, S. J. Oh, C. C. Tsai und J. W. Allen. Conduction-Band Density of States in Hydrogenated Amorphous Silicon Determined by Inverse Photoemission. *Phys. Rev. Lett.*, 53(15):1481 (Oct 1984).
- [160] C. E. Nebel und R. A. Street. Hall experiments and interpretation in a-Si:H and a-SiC:H. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 164-166(Part 1):449 (1993). Proceedings of the Fifteenth International Conference on Amorphous Semiconductors – Science and Technology.
- [161] R. A. Street. Sweep-out measurements of band-tail carriers in a-Si: H. *Philosophical Magazine Part B*, 60(2):213 (1989).
- [162] D. Hauschildt, W. Fuhs und H. Mell. Optically Induced Potential Fluctuations in a-Si:H Films. *Physica Status Solidi (b)*, 111(1):171 (1982).
- [163] J. W. Corbett und G. D. Watkins. Production of Divacancies and Vacancies by Electron Irradiation of Silicon. *Phys. Rev.*, 138(2A):A555 (Apr 1965).
- [164] N. P. Harder. *Elektrischer Transport in dotierten und undotierten mikrokristallinen Siliziumschichten*. Diplomarbeit, Universität Leipzig (2000).
- [165] R. Carius, F. Finger, U. Backhausen, M. Luysberg, P. Hapke, L. Houben, M. Otte und H. Overhof. Electronic properties of microcrystalline silicon. *Materials Research Society Symposium Proceedings* (1997).
- [166] K. Prasad, U. Kroll, F. Finger, A. Shah, J.-L. Drier, A. Howling, J. Baumann und M. Schubert. Highly conductive microcrystalline silicon layers for tunnel junctions in stacked amorphous silicon baser solar cells. In *Mat. Res. Soc. Symposium Proc.* 219 (1991).
- [167] W. Beyer, L. Niessen und F. Pennartz. Boron doping effects in microcrystalline silicon. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 989:171 (2007).

- [168] M. A. Shibib. Inclusion of degeneracy in the analysis of heavily doped regions in silicon solar cells and other semiconductor devices. *Solar Cells*, 3(1):81 (1981).
- [169] P. Hapke, U. Backhausen, R. Carius, F. Finger und S. Ray. Modulated Hall-Effect Techniques For The Study Of Transport Properties Of Microcrystalline Silicon With Different Grain Size. *Material Research Society Symposium Proceedings* (1995).
- [170] H. J. Goldsmid. The Electrical Conductivity and Thermoelectric Power of Bismuth Telluride. *Proceedings of the Physical Society*, 71(4):633 (1958).
- [171] F. H. Horn. Densitometric and Electrical Investigation of Boron in Silicon. *Phys. Rev.*, 97(6):1521 (1955).
- [172] G. Celotti, D. Nobili und P. Ostojia. Lattice parameter study of silicon uniformly doped with boron and phosphorus. *Journal of Materials Science*, 9(5):821 (1974).
- [173] L. Vegard. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 5(1):17 (Januar 1921).
- [174] J. C. Slater. Atomic Radii in Crystals. *The Journal of Chemical Physics*, 41(10):3199 (1964).
- [175] W. Beyer, R. Carius, M. Lejeune und U. Zastrow. Structural and electronic properties of SiCl₄-based microcrystalline silicon films. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 808:389 (2004).
- [176] Y. Park. *SiC materials and devices*. Academic Press (1998).
- [177] S. Klein, A. Dasgupta, F. Finger, R. Carius und T. Bronger. Electronic properties of low temperature microcrystalline silicon carbide prepared by Hot Wire CVD. *Thin Solid Films*, 516(5):630 (2008).
- [178] W. Beyer, H. Mell und H. Overhof. Transport Properties Of Compensated a-Si Films. *Le Journal de Physique Colloques*, 42(C4) (1981).
- [179] S. Klein, R. Carius, L. Houben und F. Finger. Low substrate temperature deposition of crystalline SiC using HWCVD. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 862:145 (2005).
- [180] M. Ruff, H. Mitlehner und R. Helbig. SiC devices: physics and numerical simulation. *Electron Devices, IEEE Transactions on*, 41(6):1040 (1994).
- [181] E. A. Schiff. Drift-mobility measurements and mobility edges in disordered silicons. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(44):S5265 (2004).
- [182] T. Dylla, F. Finger und E. A. Schiff. Hole drift-mobility measurements in microcrystalline silicon. *Applied Physics Letters*, 87(3) (2005).

Danksagung

Besonders bedanken möchte ich mich bei allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

- Herrn Prof. Dr. Uwe Rau für die Übernahme der Betreuung der vorliegenden Arbeit,
- Herrn Prof. Dr. Matthias Wuttig für die Übernahme des Zweitgutachtens,
- Herrn Prof. Dr. Reinhard Carius für die interessante Themenstellung und die gute Betreuung,
- Herrn Dr. Wolfhard Beyer für viele Diskussionen und Anregungen zu Fragen über den elektronischen Transport und für das Korrekturlesen,
- Herrn Dr. Torsten Bronger für die experimentelle Unterstützung und das Korrekturlesen,
- Herrn Florian Köhler für die Durchführung von vielen XRD- und Raman-Messungen,
- Herrn Josef Klomfaß und Herrn Markus Hülsbeck für die Unterstützung bei technischen Problemen,
- Frau Dr. Melanie Schulte, Herrn Dr. Thomas Beckers und meiner Frau Katharina Sellmer für das gründliche Korrekturlesen,
- Herrn Gunnar Schöpe für die Laserstrukturierung der Hall-Barren, die mir viel Zeit im Reinraum erspart hat,
- Den Herren Johannes Wolf, Tao Chen und Kaining Ding für die Herstellung von $\mu\text{c-Si}$ -Schichten.

1. **Einsatz von multispektralen Satellitenbilddaten in der Wasserhaushalts- und Stoffstrommodellierung – dargestellt am Beispiel des Rureinzugsgebietes**
von C. Montzka (2008), XX, 238 Seiten
ISBN: 978-3-89336-508-1
2. **Ozone Production in the Atmosphere Simulation Chamber SAPHIR**
by C. A. Richter (2008), XIV, 147 pages
ISBN: 978-3-89336-513-5
3. **Entwicklung neuer Schutz- und Kontaktierungsschichten für Hochtemperatur-Brennstoffzellen**
von T. Kiefer (2008), 138 Seiten
ISBN: 978-3-89336-514-2
4. **Optimierung der Reflektivität keramischer Wärmedämmschichten aus Yttrium-teilstabilisiertem Zirkoniumdioxid für den Einsatz auf metallischen Komponenten in Gasturbinen**
von A. Stuke (2008), X, 201 Seiten
ISBN: 978-3-89336-515-9
5. **Lichtstreuende Oberflächen, Schichten und Schichtsysteme zur Verbesserung der Lichteinkopplung in Silizium-Dünnschichtsolarzellen**
von M. Berginski (2008), XV, 171 Seiten
ISBN: 978-3-89336-516-6
6. **Politiksznarien für den Klimaschutz IV – Szenarien bis 2030**
hrsg.von P. Markewitz, F. Chr. Matthes (2008), 376 Seiten
ISBN 978-3-89336-518-0
7. **Untersuchungen zum Verschmutzungsverhalten rheinischer Braunkohlen in Kohledampferzeugern**
von A. Schlüter (2008), 164 Seiten
ISBN 978-3-89336-524-1
8. **Inorganic Microporous Membranes for Gas Separation in Fossil Fuel Power Plants**
by G. van der Donk (2008), VI, 120 pages
ISBN: 978-3-89336-525-8
9. **Sinterung von Zirkoniumdioxid-Elektrolyten im Mehrlagenverbund der oxidkeramischen Brennstoffzelle (SOFC)**
von R. Mücke (2008), VI, 165 Seiten
ISBN: 978-3-89336-529-6
10. **Safety Considerations on Liquid Hydrogen**
by K. Verfondern (2008), VIII, 167 pages
ISBN: 978-3-89336-530-2

11. **Kerosinreformierung für Luftfahrtanwendungen**
von R. C. Samsun (2008), VII, 218 Seiten
ISBN: 978-3-89336-531-9
12. **Der 4. Deutsche Wasserstoff Congress 2008 – Tagungsband**
hrsg. von D. Stolten, B. Emonts, Th. Grube (2008), 269 Seiten
ISBN: 978-3-89336-533-3
13. **Organic matter in Late Devonian sediments as an indicator for environmental changes**
by M. Klopisch (2008), XII, 188 pages
ISBN: 978-3-89336-534-0
14. **Entschwefelung von Mitteldestillaten für die Anwendung in mobilen Brennstoffzellen-Systemen**
von J. Latz (2008), XII, 215 Seiten
ISBN: 978-3-89336-535-7
15. **RED-IMPACT**
Impact of Partitioning, Transmutation and Waste Reduction Technologies on the Final Nuclear Waste Disposal
SYNTHESIS REPORT
ed. by W. von Lensa, R. Nabbi, M. Rossbach (2008), 178 pages
ISBN 978-3-89336-538-8
16. **Ferritic Steel Interconnectors and their Interactions with Ni Base Anodes in Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)**
by J. H. Froitzheim (2008), 169 pages
ISBN: 978-3-89336-540-1
17. **Integrated Modelling of Nutrients in Selected River Basins of Turkey**
Results of a bilateral German-Turkish Research Project
project coord. M. Karpuzcu, F. Wendland (2008), XVI, 183 pages
ISBN: 978-3-89336-541-8
18. **Isotopengeochemische Studien zur klimatischen Ausprägung der Jünger Dryas in terrestrischen Archiven Eurasiens**
von J. Parplies (2008), XI, 155 Seiten, Anh.
ISBN: 978-3-89336-542-5
19. **Untersuchungen zur Klimavariabilität auf dem Tibetischen Plateau - Ein Beitrag auf der Basis stabiler Kohlenstoff- und Sauerstoffisotope in Jahrringen von Bäumen waldgrenznaher Standorte**
von J. Griessinger (2008), XIII, 172 Seiten
ISBN: 978-3-89336-544-9

20. **Neutron-Irradiation + Helium Hardening & Embrittlement Modeling of 9%Cr-Steels in an Engineering Perspective (HELENA)**
by R. Chaouadi (2008), VIII, 139 pages
ISBN: 978-3-89336-545-6
21. **in Bearbeitung**
22. **Verbundvorhaben APAWAGS (AOEV und Wassergenerierung) – Teilprojekt: Brennstoffreformierung – Schlussbericht**
von R. Peters, R. C. Samsun, J. Pasel, Z. Porš, D. Stolten (2008), VI, 106 Seiten
ISBN: 978-3-89336-547-0
23. **FREEVAL**
Evaluation of a Fire Radiative Power Product derived from Meteosat 8/9 and Identification of Operational User Needs
Final Report
project coord. M. Schultz, M. Wooster (2008), 139 pages
ISBN: 978-3-89336-549-4
24. **Untersuchungen zum Alkaliverhalten unter Oxycoal-Bedingungen**
von C. Weber (2008), VII, 143, XII Seiten
ISBN: 978-3-89336-551-7
25. **Grundlegende Untersuchungen zur Freisetzung von Spurstoffen, Heißgaschemie, Korrosionsbeständigkeit keramischer Werkstoffe und Alkalirückhaltung in der Druckkohlenstaubfeuerung**
von M. Müller (2008), 207 Seiten
ISBN: 978-3-89336-552-4
26. **Analytik von ozoninduzierten phenolischen Sekundärmetaboliten in *Nicotiana tabacum* L. cv Bel W3 mittels LC-MS**
von I. Koch (2008), III, V, 153 Seiten
ISBN 978-3-89336-553-1
27. **IEF-3 Report 2009. Grundlagenforschung für die Anwendung**
(2009), ca. 230 Seiten
ISBN: 978-3-89336-554-8
28. **Influence of Composition and Processing in the Oxidation Behavior of MCrAlY-Coatings for TBC Applications**
by J. Toscano (2009), 168 pages
ISBN: 978-3-89336-556-2
29. **Modellgestützte Analyse signifikanter Phosphorbelastungen in hessischen Oberflächengewässern aus diffusen und punktuellen Quellen**
von B. Tetzlaff (2009), 149 Seiten
ISBN: 978-3-89336-557-9

30. **Nickelreaktivlot / Oxidkeramik – Fügungen als elektrisch isolierende Dichtungskonzepte für Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Stacks**
von S. Zügner (2009), 136 Seiten
ISBN: 978-3-89336-558-6
31. **Langzeitbeobachtung der Dosisbelastung der Bevölkerung in radioaktiv kontaminierten Gebieten Weißrusslands – Korma-Studie**
von H. Dederichs, J. Pillath, B. Heuel-Fabianek, P. Hill, R. Lennartz (2009),
Getr. Pag.
ISBN: 978-3-89336-532-3
32. **Herstellung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen über physikalische Gasphasenabscheidung**
von N. Jordán Escalona (2009), 148 Seiten
ISBN: 978-3-89336-532-3
33. **Real-time Digital Control of Plasma Position and Shape on the TEXTOR Tokamak**
by M. Mitri (2009), IV, 128 pages
ISBN: 978-3-89336-567-8
34. **Freisetzung und Einbindung von Alkalimetallverbindungen in kohlebefeuchten Kombikraftwerken**
von M. Müller (2009), 155 Seiten
ISBN: 978-3-89336-568-5
35. **Kosten von Brennstoffzellensystemen auf Massenbasis in Abhängigkeit von der Absatzmenge**
von J. Werhahn (2009), 242 Seiten
ISBN: 978-3-89336-569-2
36. **Einfluss von Reoxidationszyklen auf die Betriebsfestigkeit von anodengestützten Festoxid-Brennstoffzellen**
von M. Ettler (2009), 138 Seiten
ISBN: 978-3-89336-570-8
37. **Großflächige Plasmaabscheidung von mikrokristallinem Silizium für mikromorphe Dünnschichtsolarmodule**
von T. Kilper (2009), XVII, 154 Seiten
ISBN: 978-3-89336-572-2
38. **Generalized detailed balance theory of solar cells**
by T. Kirchartz (2009), IV, 198 pages
ISBN: 978-3-89336-573-9
39. **The Influence of the Dynamic Ergodic Divertor on the Radial Electric Field at the Tokamak TEXTOR**
von J. W. Coenen (2009), xii, 122, XXVI pages
ISBN: 978-3-89336-574-6

40. **Sicherheitstechnik im Wandel Nuklearer Systeme**
von K. Nünighoff (2009), viii, 215 Seiten
ISBN: 978-3-89336-578-4
41. **Pulvermetallurgie hochporöser NiTi-Legierungen für Implantat- und Dämpfungsanwendungen**
von M. Köhl (2009), XVII, 199 Seiten
ISBN: 978-3-89336-580-7
42. **Einfluss der Bondcoatzusammensetzung und Herstellungsparameter auf die Lebensdauer von Wärmedämmschichten bei zyklischer Temperaturbelastung**
von M. Subanovic (2009), 188, VI Seiten
ISBN: 978-3-89336-582-1
43. **Oxygen Permeation and Thermo-Chemical Stability of Oxygen Permeation Membrane Materials for the Oxyfuel Process**
by A. J. Ellett (2009), 176 pages
ISBN: 978-3-89336-581-4
44. **Korrosion von polykristallinem Aluminiumoxid (PCA) durch Metalljodidschmelzen sowie deren Benetzungseigenschaften**
von S. C. Fischer (2009), 148 Seiten
ISBN: 978-3-89336-584-5
45. **IEF-3 Report 2009. Basic Research for Applications**
(2009), 217 Seiten
ISBN: 978-3-89336-585-2
46. **Verbundvorhaben ELBASYS (Elektrische Basissysteme in einem CFK-Rumpf) - Teilprojekt: Brennstoffzellenabgase zur Tankinertisierung - Schlussbericht**
von R. Peters, J. Latz, J. Pasel, R. C. Samsun, D. Stolten
(2009), xi, 202 Seiten
ISBN: 978-3-89336-587-6
47. **Aging of ¹⁴C-labeled Atrazine Residues in Soil: Location, Characterization and Biological Accessibility**
by N. D. Jablonowski (2009), IX, 104 pages
ISBN: 978-3-89336-588-3
48. **Entwicklung eines energetischen Sanierungsmodells für den europäischen Wohngebäudesektor unter dem Aspekt der Erstellung von Szenarien für Energie- und CO₂ - Einsparpotenziale bis 2030**
von P. Hansen (2009), XXII, 281 Seiten
ISBN: 978-3-89336-590-6

49. **Reduktion der Chromfreisetzung aus metallischen Interkonnektoren für Hochtemperaturbrennstoffzellen durch Schutzschichtsysteme**
von R. Trebbels (2009), iii, 135 Seiten
ISBN: 978-3-89336-591-3
50. **Bruchmechanische Untersuchung von Metall / Keramik-Verbundsystemen für die Anwendung in der Hochtemperaturbrennstoffzelle**
von B. Kuhn (2009), 118 Seiten
ISBN: 978-3-89336-592-0
51. **Wasserstoff-Emissionen und ihre Auswirkungen auf den arktischen Ozonverlust**
Risikoanalyse einer globalen Wasserstoffwirtschaft
von T. Feck (2009), 180 Seiten
ISBN: 978-3-89336-593-7
52. **Development of a new Online Method for Compound Specific Measurements of Organic Aerosols**
by T. Hohaus (2009), 156 pages
ISBN: 978-3-89336-596-8
53. **Entwicklung einer FPGA basierten Ansteuerungselektronik für Justageeinheiten im Michelson Interferometer**
von H. Nöldgen (2009), 121 Seiten
ISBN: 978-3-89336-599-9
54. **Observation – and model – based study of the extratropical UT/LS**
by A. Kunz (2010), xii, 120, xii pages
ISBN: 978-3-89336-603-3
55. **Herstellung polykristalliner Szintillatoren für die Positronen-Emissions-Tomographie (PET)**
von S. K. Karim (2010), VIII, 154 Seiten
ISBN: 978-3-89336-610-1
56. **Kombination eines Gebäudekondensators mit H₂-Rekombinatorelementen in Leichtwasserreaktoren**
von S. Kelm (2010), vii, 119 Seiten
ISBN: 978-3-89336-611-8
57. **Plant Leaf Motion Estimation Using A 5D Affine Optical Flow Model**
by T. Schuchert (2010), X, 143 pages
ISBN: 978-3-89336-613-2
58. **Tracer-tracer relations as a tool for research on polar ozone loss**
by R. Müller (2010), 116 pages
ISBN: 978-3-89336-614-9

59. **Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) to Yangtze River sediments and their components**
by J. Zhang (2010), X, 109 pages
ISBN: 978-3-89336-616-3
60. **Weltweite Innovationen bei der Entwicklung von CCS-Technologien und Möglichkeiten der Nutzung und des Recyclings von CO₂**
Studie im Auftrag des BMWi
von W. Kuckshinrichs et al. (2010), X, 139 Seiten
ISBN: 978-3-89336-617-0
61. **Herstellung und Charakterisierung von sauerstoffionenleitenden Dünnschichtmembranstrukturen**
von M. Betz (2010), XII, 112 Seiten
ISBN: 978-3-89336-618-7
62. **Politiksznarien für den Klimaschutz V – auf dem Weg zum Strukturwandel, Treibhausgas-Emissionsszenarien bis zum Jahr 2030**
hrsg. von P. Hansen, F. Chr. Matthes (2010), 276 Seiten
ISBN: 978-3-89336-619-4
63. **Charakterisierung Biogener Sekundärer Organischer Aerosole mit Statistischen Methoden**
von C. Spindler (2010), iv, 163 Seiten
ISBN: 978-3-89336-622-4
64. **Stabile Algorithmen für die Magnetotomographie an Brennstoffzellen**
von M. Wannert (2010), ix, 119 Seiten
ISBN: 978-3-89336-623-1
65. **Sauerstofftransport und Degradationsverhalten von Hochtemperaturmembranen für CO₂-freie Kraftwerke**
von D. Schlehüser (2010), VII, 139 Seiten
ISBN: 978-3-89336-630-9
66. **Entwicklung und Herstellung von foliengegossenen, anodengestützten Festoxidbrennstoffzellen**
von W. Schafbauer (2010), VI, 164 Seiten
ISBN: 978-3-89336-631-6
67. **Disposal strategy of proton irradiated mercury from high power spallation sources**
by S. Chiriki (2010), xiv, 124 pages
ISBN: 978-3-89336-632-3
68. **Oxides with polyatomic anions considered as new electrolyte materials for solid oxide fuel cells (SOFCs)**
by O. H. Bin Hassan (2010), vii, 121 pages
ISBN: 978-3-89336-633-0

69. **Von der Komponente zum Stack: Entwicklung und Auslegung von HT-PEFC-Stacks der 5 kW-Klasse**
von A. Bendzulla (2010), IX, 203 Seiten
ISBN: 978-3-89336-634-7
70. **Satellitengestützte Schwerewellenmessungen in der Atmosphäre und Perspektiven einer zukünftigen ESA Mission (PREMIER)**
von S. Höfer (2010), 81 Seiten
ISBN: 978-3-89336-637-8
71. **Untersuchungen der Verhältnisse stabiler Kohlenstoffisotope in atmosphärisch relevanten VOC in Simulations- und Feldexperimenten**
von H. Spahn (2010), IV, 210 Seiten
ISBN: 978-3-89336-638-5
72. **Entwicklung und Charakterisierung eines metallischen Substrats für nanostrukturierte keramische Gastrennmembranen**
von K. Brands (2010), vii, 137 Seiten
ISBN: 978-3-89336-640-8
73. **Hybridisierung und Regelung eines mobilen Direktmethanol-Brennstoffzellen-Systems**
von J. Chr. Wilhelm (2010), 220 Seiten
ISBN: 978-3-89336-642-2
74. **Charakterisierung perowskitischer Hochtemperaturmembranen zur Sauerstoffbereitstellung für fossil gefeuerte Kraftwerksprozesse**
von S.A. Möbius (2010) III, 208 Seiten
ISBN: 978-3-89336-643-9
75. **Characterization of natural porous media by NMR and MRI techniques: High and low magnetic field studies for estimation of hydraulic properties**
by L.-R. Stingaciu (2010), 96 pages
ISBN: 978-3-89336-645-3
76. **Hydrological Characterization of a Forest Soil Using Electrical Resistivity Tomography**
by Chr. Oberdörster (2010), XXI, 151 pages
ISBN: 978-3-89336-647-7
77. **Ableitung von atomarem Sauerstoff und Wasserstoff aus Satellitendaten und deren Abhängigkeit vom solaren Zyklus**
von C. Lehmann (2010), 127 Seiten
ISBN: 978-3-89336-649-1

78. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**
Proceedings
Speeches and Plenary Talks
ed. by D. Stolten, B. Emonts (2012)
ISBN: 978-3-89336-658-3
- 78-1. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**
Proceedings
Parallel Sessions Book 1:
Fuel Cell Basics / Fuel Infrastructures
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 460 pages
ISBN: 978-3-89336-651-4
- 78-2. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**
Proceedings
Parallel Sessions Book 2:
Hydrogen Production Technologies – Part 1
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 400 pages
ISBN: 978-3-89336-652-1
- 78-3. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**
Proceedings
Parallel Sessions Book 3:
Hydrogen Production Technologies – Part 2
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 640 pages
ISBN: 978-3-89336-653-8
- 78-4. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**
Proceedings
Parallel Sessions Book 4:
Storage Systems / Policy Perspectives, Initiatives and Cooperations
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 500 pages
ISBN: 978-3-89336-654-5
- 78-5. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**
Proceedings
Parallel Sessions Book 5:
Strategic Analysis / Safety Issues / Existing and Emerging Markets
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 530 pages
ISBN: 978-3-89336-655-2
- 78-6. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**
Proceedings
Parallel Sessions Book 6:
Stationary Applications / Transportation Applications
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 330 pages
ISBN: 978-3-89336-656-9

78 Set (complete book series)

**18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010
Proceedings**

ed. by D. Stolten, T. Grube, B. Emonts (2010)

ISBN: 978-3-89336-657-6

79. Ultrafast voltex core dynamics investigated by finite-element micromagnetic simulations

by S. Gliga (2010), vi, 144 pages

ISBN: 978-3-89336-660-6

80. Herstellung und Charakterisierung von keramik- und metallgestützten Membranschichten für die CO₂-Abtrennung in fossilen Kraftwerken

von F. Hauler (2010), XVIII, 178 Seiten

ISBN: 978-3-89336-662-0

81. Experiments and numerical studies on transport of sulfadiazine in soil columns

by M. Unold (2010), xvi, 115 pages

ISBN: 978-3-89336-663-7

82. Prompt-Gamma-Neutronen-Aktivierungs-Analyse zur zerstörungsfreien Charakterisierung radioaktiver Abfälle

von J.P.H. Kettler (2010), iv, 205 Seiten

ISBN: 978-3-89336-665-1

83. Transportparameter dünner geträgerter Kathodenschichten der oxidkeramischen Brennstoffzelle

von C. Wedershoven (2010), vi, 137 Seiten

ISBN: 978-3-89336-666-8

84. Charakterisierung der Quellverteilung von Feinstaub und Stickoxiden in ländlichem und städtischem Gebiet

von S. Urban (2010), vi, 211 Seiten

ISBN: 978-3-89336-669-9

85. Optics of Nanostructured Thin-Film Silicon Solar Cells

by C. Haase (2010), 150 pages

ISBN: 978-3-89336-671-2

86. Entwicklung einer Isolationsschicht für einen Leichtbau-SOFC-Stack

von R. Berhane (2010), X, 162 Seiten

ISBN: 978-3-89336-672-9

87. Hydrogen recycling and transport in the helical divertor of TEXTOR

by M. Clever (2010), x, 172 pages

ISBN: 978-3-89336-673-6

88. **Räumlich differenzierte Quantifizierung der N- und P-Einträge in Grundwasser und Oberflächengewässer in Nordrhein-Westfalen unter besonderer Berücksichtigung diffuser landwirtschaftlicher Quellen**
von F. Wendland et. al. (2010), xii, 216 Seiten
ISBN: 978-3-89336-674-3
89. **Oxidationskinetik innovativer Kohlenstoffmaterialien hinsichtlich schwerer Luftfeinbruchstörfälle in HTR's und Graphitentsorgung oder Aufarbeitung**
von B. Schlögl (2010), ix, 117 Seiten
ISBN: 978-3-89336-676-7
90. **Chemische Heißgasreinigung bei Biomassenvergasungsprozessen**
von M. Stemmler (2010), xv, 196 Seiten
ISBN: 978-3-89336-678-1
91. **Untersuchung und Optimierung der Serienverschaltung von Silizium-Dünnschicht-Solarmodulen**
von S. Haas (2010), ii, 202 Seiten
ISBN: 978-3-89336-680-4
92. **Non-invasive monitoring of water and solute fluxes in a cropped soil**
by S. Garré (2010), xxiv, 133 pages
ISBN: 978-3-89336-681-1
93. **Improved hydrogen sorption kinetics in wet ball milled Mg hydrides**
by L. Meng (2011), II, 119 pages
ISBN: 978-3-89336-687-3
94. **Materials for Advanced Power Engineering 2010**
ed. by J. Lecomte-Beckers, Q. Contrepolis, T. Beck and B. Kuhn
(2010), 1327 pages
ISBN: 978-3-89336-685-9
95. **2D cross-hole MMR – Survey design and sensitivity analysis for cross-hole applications of the magnetometric resistivity**
by D. Fielitz (2011), xvi, 123 pages
ISBN: 978-3-89336-689-7
96. **Untersuchungen zur Oberflächenspannung von Kohleschlacken unter Vergasungsbedingungen**
von T. Melchior (2011), xvii, 270 Seiten
ISBN: 978-3-89336-690-3
97. **Secondary Organic Aerosols: Chemical Aging, Hygroscopicity, and Cloud Droplet Activation**
by A. Buchholz (2011), xiv, 134 pages
ISBN: 978-3-89336-691-0

98. **Chrom-bezogene Degradation von Festoxid-Brennstoffzellen**
von A. Neumann (2011), xvi, 218 Seiten
ISBN: 978-3-89336-692-7
99. **Amorphous and microcrystalline silicon applied in very thin tandem solar cells**
by S. Schicho (2011), XII, 190 pages
ISBN: 978-3-89336-693-4
100. **Sol-gel and nano-suspension electrolyte layers for high performance solid oxide fuel cells**
by F. Han (2011), iv, 131 pages
ISBN: 978-3-89336-694-1
101. **Impact of different vertical transport representations on simulating processes in the tropical tropopause layer (TTL)**
by F. Plöger (2011), vi, 104 pages
ISBN: 978-3-89336-695-8
102. **Untersuchung optischer Nanostrukturen für die Photovoltaik mit Nahfeldmikroskopie**
von T. Beckers (2011), xiii, 128 Seiten
ISBN: 978-3-89336-696-5
103. **Impact of contamination on hydrogenated amorphous silicon thin films & solar cells**
by J. Wördenweber (2011), XIV, 138 pages
ISBN: 978-3-89336-697-2
104. **Water and Organic Nitrate Detection in an AMS: Laboratory Characterization and Application to Ambient Measurements**
by A. Mensah (2011), XI, 111 pages
ISBN: 978-3-89336-698-9
105. **Entwicklung eines neuen Konzepts zur Steuerung der thermischen Ausdehnung von glaskeramischen Verbundwerkstoffen mit angepasster Fließfähigkeit am Beispiel der Hochtemperatur-Brennstoffzelle**
von E. Wanko (2011), xi, 134 Seiten
ISBN: 978-3-89336-705-4
106. **Tomographic reconstruction of atmospheric volumes from infrared limb-imager measurements**
by J. Ungermann (2011), xiv, 153 pages
ISBN: 978-3-89336-708-5
107. **Synthese und Identifizierung von substituierten Mg-Al-Cl Doppelhydroxidverbindungen mit Schwerpunkt IR-Spektroskopie**
von B. Hansen (2011), XII, 121 Seiten
ISBN: 978-3-89336-709-2

108. **Analysis of spatial soil moisture dynamics using wireless sensor networks**
by U. Rosenbaum (2011), xxii, 120 pages
ISBN: 978-3-89336-710-8
109. **Optimierung von APS-ZrO₂-Wärmedämmschichten durch Variation der Kriechfestigkeit und der Grenzflächenrauigkeit**
von M. E. Schweda (2011), 168 Seiten
ISBN: 978-3-89336-711-5
110. **Sorption of a branched nonylphenol isomer and perfluorooctanoic acid on geosorbents and carbon nanotubes**
by C. Li (2011), X, 102 pages
ISBN: 978-3-89336-716-0
111. **Electron Transport in the Plasma Edge with Rotating Resonant Magnetic Perturbations at the TEXTOR Tokamak**
by H. Stoschus (2011), iv, 113 pages
ISBN: 978-3-89336-718-4
112. **Diffusion and Flow Investigations in Natural Porous Media by Nuclear Magnetic Resonance**
by N. Spindler (2011), viii, 144 pages
ISBN: 978-3-89336-719-1
113. **Entwicklung und Erprobung des Hygrometer for Atmospheric Investigations**
von T. Klostermann (2011), IV, 118 Seiten
ISBN: 978-3-89336-723-8
114. **Application of functional gene arrays for monitoring influences of plant/seasons on bacterial functions and community structures in constructed wetlands (Bitterfeld, Germany)**
by J. Ning (2011), xiv, 157 pages
ISBN: 978-3-89336-724-5
115. **Wasseraustrag aus den Kathodenkanälen von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen**
von A. Schröder (2011), VII, 228 Seiten
ISBN: 978-3-89336-727-6
116. **CITYZEN Climate Impact Studies**
ed. by M. Schultz (2011), 45 pages
ISBN: 978-3-89336-729-0
117. **Software Tools zum interoperablen Austausch und zur Visualisierung von Geodatenätzen über das Internet**
von M. Schultz, M. Decker, S. Lührs (2011), iv, 156 Seiten
ISBN: 978-3-89336-730-6

118. **Optimierung eines Leichtbaudesigns für ein SOFC-Brennstoffzellenstack**
von T. Nguyen-Xuan (2011), III, 154 Seiten
ISBN: 978-3-89336-732-0
119. **Institute of Energy and Climate Research IEK-6:
Nuclear Waste Management & Reactor Safety Report 2009/2010
Material Science for Nuclear Waste Management**
ed. by M. Klinkenberg, S. Neumeier, D. Bosbach (2011), 242 pages
ISBN: 978-3-89336-735-1
120. **Fate of the Antibiotic Sulfadiazine in Yangtze River Sediments: Transformation, Sorption and Transport**
by N. Meng (2011), XII, 111 pages
ISBN: 978-3-89336-736-8
121. **Thermodynamische Eigenschaften gasförmiger und kondensierter Verbindungen für Hochtemperaturanwendungen**
von T. Markus (2011), II, 131 Seiten
ISBN: 978-3-89336-728-3
122. **Ein neues LIF-Instrument für flugzeug- und bodengebundene Messungen von OH- und HO₂-Radikalen in der Troposphäre**
von S. Broch (2011), IV, 160 Seiten
ISBN: 978-3-89336-742-9
123. **Processes in the Yangtze River System - Experiences and Perspectives**
Workshop-Proceedings
ed. by S. Küpper, G. Subklew, R.-D. Wilken (2011), 83 pages
ISBN: 978-3-89336-744-3
124. **Thermo-Mechanical Properties of Mixed Ion-Electron Conducting Membrane Materials**
by B. Huang (2011), 130 pages
ISBN: 978-3-89336-746-7
125. **Growth, Etching, and Stability of Sputtered ZnO:Al for Thin-Film Silicon Solar Cells**
by J. I. Owen (2011), xv, 192 pages
ISBN: 978-3-89336-749-8
126. **Entwicklung geträgerter Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ} Sauerstoff-Permeationsmembranen**
von F. Schulze-Küppers (2011), ii, 119 Seiten
ISBN: 978-3-89336-752-8
127. **Development of the 2-Component-Injection Moulding for Metal Powders**
by A. P. Cysne Barbosa (2011), XIV, 150 pages
ISBN: 978-3-89336-753-5

128. **Performance of Tungsten-Based Materials and Components under ITER and DEMO Relevant Steady-State Thermal Loads**
by G. H. Ritz (2011), X, 128 pages
ISBN: 978-3-89336-755-9
129. **Experimentelle Bestimmung und numerische Simulation von Viskositäten in Schlackesystemen unter Vergasungsbedingungen**
von T. Nentwig (2011), 156 Seiten
ISBN: 978-3-89336-756-6
130. **Development of Thin Film Oxygen Transport Membranes on Metallic Supports**
by Y. Xing (2012), iv, 117 pages
ISBN: 978-3-89336-765-8
131. **Release of Inorganic Trace Elements from High-Temperature Gasification of Coal**
by M. Bläsing (2012), XVIII, 145 pages
ISBN: 978-3-89336-772-6
132. **Rauchgasseitige Korrosion von Nickelbasislegierungen für zukünftige 700°C-Dampfkraftwerke**
von F. Lüttschwager (2012), 145 Seiten
ISBN: 978-3-89336-773-3
133. **In-Situ Raman Spectroscopy: A Method to Study and Control the Growth of Microcrystalline Silicon for Thin-Film Solar Cells**
by S. Muthmann (2012), x, 134 pages
ISBN: 978-3-89336-774-0
134. **Remote sensing of sun-induced fluorescence for improved modeling of gross primary productivity in a heterogeneous agricultural area**
by A. Schickling (2012), xvi, 135 pages
ISBN: 978-3-89336-775-7
135. **Untersuchung der Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit in mikrokristallinen Siliziumlegierungen mit Hall-Effekt und Thermokraft**
von C. Sellmer (2012), 159 Seiten
ISBN: 978-3-89336-778-8

